



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

STUDIUM SENZORICKÝCH VLASTNOSTÍ ORGANICKÝCH POLOVODIVÝCH LÁTEK

STUDY OF SENSORIC PROPERTIES OF ORGANIC SEMICONDUCTORS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

PAVEL SASKA

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. OTA SALYK, CSc.

BRNO 2011



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	FCH-BAK0526/2010	Akademický rok: 2010/2011
Ústav:	Ústav fyzikální a spotřební chemie	
Student(ka):	Pavel Saska	
Studijní program:	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor:	Spotřební chemie (2806R002)	
Vedoucí práce	doc. Ing. Ota Salyk, CSc.	
Konzultanti:		

Název bakalářské práce:

Studium senzorických vlastností organických polovodivých látek

Zadání bakalářské práce:

1. Proved'te rešerši na uvedené téma
2. Popište měřicí zařízení a metodu pro testování senzorů.
3. Sledujte vodivostní změny vybraných látek v prostředí sledovaných plynů.
4. Diskutujte naměřené výsledky
- 4.

Termín odevzdání bakalářské práce: 6.5.2011

Bakalářská práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Pavel Saska
Student(ka)

doc. Ing. Ota Salyk, CSc.
Vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2011

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Látky na bázi diketopyrrolopyrrolu jsou organické pigmenty, které mají charakter polovodičů. Jejich analogy s pyridylovou boční skupinou jsou díky své citlivosti na vodík potenciálně využitelné jako vodíkové senzory. Cílem bakalářské práce bylo zkoumat vlastnosti senzorů s aktivní vrstvou z derivátů diketopyrrolopyrrolu. Testování senzorů probíhalo na aparatuře, která byla sestavena na FCH VUT v Brně. Konkrétně byly sledovány změny vodivosti senzorů v přítomnosti vodíku za různých podmínek.

ABSTRACT

Compounds based on diketopyrrolopyrrole are organic pigments that behave as semi-conductors. Their analogues with pyridyl side group are due to their sensitivity to hydrogen potentially useful as hydrogen sensors. The aim of this work was to examine properties of sensors with an active layer of diketopyrrolopyrrole derivatives. The sensors were tested on an apparatus built for this purpose at FCH VUT in Brno. More specifically, changes to conductivity of these sensors in the presence of hydrogen under various conditions were studied.

KLÍČOVÁ SLOVA

vodík, senzor, diketopyrrolopyrrol, vodivost

KEYWORDS

hydrogen, sensor, diketopyrrolopyrrole, conductivity

SASKA, P. *Studium senzorických vlastností organických polovodivých látek*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. 36 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Ota Salyk, CSc..

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

Poděkování:

Rád bych poděkoval panu doc. Ing. Otovi Salykovi, CSc. za odborné rady, čas který mi věnoval a vedení při tvorbě bakalářské práce.

OBSAH:

1. ÚVOD	6
2. TEORETICKÁ ČÁST	7
2.1. Vodík	7
2.1.1. Vlastnosti	7
2.1.2. Vodík jako zdroj energie	8
2.1.2.1. Palivový článek	8
2.1.2.2. Vodíkové palivo	8
2.1.3. Bezpečnost práce s vodíkem	9
2.2. Senzory plynů	9
2.2.1. Požadavky na senzory	9
2.3. Vodíkové senzory	10
2.3.1. Elektrochemické senzory	10
2.3.2. MOS senzory	11
2.3.2.1. MOSFET senzory	11
2.3.2.2. MOS kondenzátory	12
2.3.3. Polovodivé metaloxidové senzory	13
2.3.4. Teplotně vodivostní senzory	14
2.3.5. Senzory s katalytickým spalováním	14
2.3.6. Piezoelektrické senzory	15
2.3.7. SAW senzory	15
2.3.8. Pyroelektrické senzory	16
2.3.9. Senzory s vláknovou optikou	16
2.4. Deriváty DPP	16
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	19
3.1. Cíl práce	19
3.2. Měřicí zařízení	19
3.2.1. Popis Aparatury	19
3.2.2. Ovládací program	21
3.2.3. Platforma senzoru	21
3.3. Použité materiály	23
3.4. Proces měření	24
4. VÝSLEDKY A DISKUZE	26
4.1. Efekt degradace	26
4.2. Vliv kyslíku	26
4.3. Vliv koncentrace vodíku	28
4.4. Vliv teploty	28
4.5. Vliv melaminové bariéry	29
4.6. Volt – ampérové charakteristiky senzorů	30
4.7. Porovnání vodivosti jednotlivých vzorků	32
5. ZÁVĚR	33
6. POUŽITÉ ZKRATKY A SYMBOLY	34
7. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	35

1. ÚVOD

Ubývající zdroje tradičních energií vzbuzují v poslední době po celém světě velké obavy z energetické krize. Spotřeba fosilních paliv je větší než míra, jakou je schopna příroda produkovat. Díky tomu nastane v budoucnosti nedostatek paliva pro motorová vozidla, což způsobí značné problémy v oblasti dopravy. Dalším problémem je znečištění životního prostředí, které se zhoršuje s rostoucí spotřebou těchto paliv a má za následek nižší kvalitu života na této planetě. Naproti tomu nekonvenční zdroje energie jako sluneční záření jsou nevyčerpatelné. Proto neustále sílí snahy nalézt vhodný alternativní zdroj, který bude poskytovat energii bez znečištění životního prostředí [21].

Nejčastěji diskutovaným zdrojem je elektrická energie z obnovitelných zdrojů, která se ukládá do rozkladu vody na vodík, který zpětně při spalování na vzduchu poskytuje čistou energii. V posledním desetiletí upoutal vodík celosvětově pozornost jako sekundární nosič energie. Zájem o vodík jako palivo pro dopravní prostředky budoucnosti je založen na faktech, že vodík produkuje čistou energii, je nejrozšířenějším prvkem ve vesmíru, dále je vodík nejlehčím palivem a má ze všech paliv největší obsah energie na jednotku hmotnosti. Navíc na rozdíl například od elektřiny může být vodík skladován. Z těchto důvodů je vodík považován za nejslibnějšího kandidáta na palivo budoucnosti. Největší uplatnění by měl vodík najít jako palivo pro motorová vozidla, kde není možné přímé připojení na elektrickou energii vodiči [21].

V současné době již existují experimentální prototypy automobilů poháněných vodíkovým palivem a významné automobilové společnosti se snaží sestavit komerčně prodávané auto s vodíkovým pohonem. Je pravděpodobné, že takováto vozidla budou v nedaleké době uvedena na trh, ovšem za vyšší cenu než vozidla na benzín nebo naftu. Je však očekáváno, že tato cena se bude s postupem času snižovat [21].

Vzhledem k tomu, že vodík je bezbarvý plyn bez chuti a zápach, který tvoří s kyslíkem výbušnou směs v širokém rozsahu koncentrací, je nutné z bezpečnostních důvodů nějakým způsobem detekovat, zda nedochází k úniku. Nejjednodušším způsobem detekce je přidání odorantů. Ty však vodík znečišťují, což znemožňuje jeho následné využití pro aplikace, které vyžadují vysokou čistotu vodíku. Z tohoto a mnoha dalších důvodů je vhodné použití vodíkových senzorů.

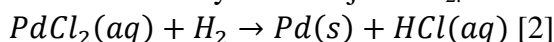
2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1. Vodík

Vodík je nejrozšířenější prvek ve vesmíru a běžně se vyskytuje i na Zemi. Čistý vodík tvoří dvouatomové molekuly. Díky své vysoké schopnosti tvořit sloučeniny s ostatními prvky se však vyskytuje téměř výhradně ve sloučeninách. Vodík je rovněž součástí biomasy, tedy všech rostlin a živočichů [1],[2].

2.1.1. Vlastnosti

Vodík je bezbarvý plyn bez chuti a zápachu s velmi nízkou rozpustností v tekutých rozpouštědlech. Tvoří malé molekuly, které jsou schopny pronikat různými materiály, což činí značné problémy při skladování i vlastním použití. Za laboratorní teploty je poměrně nereaktivní, ale slučuje se s fluorem i za tmy a redukuje PdCl_2 .



Tato reakce může být použita jako detekce přítomnosti vodíku. Za vyšších teplot vodík reaguje bouřlivě až výbušně s mnoha kovy i nekovy na příslušné hydridy.

Vodíkový atom má unikátní elektronovou konfiguraci $1s^1$. Může tedy buď přijmout jeden elektron za vzniku H^- a získat tak elektronovou konfiguraci helia $1s^2$ nebo může jeden elektron ztratit vzniku protonu H^+ . Jsou zde tedy určité podobnosti jak s halogeny, které mohou přijmout elektron a získat tak konfiguraci vzácných plynů ns^2np^6 , tak s alkalickými kovy, které mohou ztratit jeden elektron za vzniku M^+ [2].

Vlastnosti některých látek naznačují, že kromě tradičních chemických vazeb mezi atomy a ionty existuje ještě další druh interakce zahrnující atom vodíku umístěný mezi dalšími dvěma nebo více atomy nebo skupinami atomů. Tento druh interakce se nazývá vodíková vazba. Přestože vodíková vazba není nikterak silná, mívá zásadní vliv na strukturu a vlastnosti látek, ve kterých se vyskytuje. O přítomnosti vodíkové vazby mezi atomy A a B lze hovořit, když se tyto atomy přiblíží k sobě více, než by se dalo předpokládat bez přítomnosti vodíku a zároveň dojde k poklesu energie tohoto systému. Vodíková vazba $\text{A-H}\cdots\text{B}$ vzniká, když atom A je dostatečně elektronegativní, aby využil kyselé povahy vodíku (donor protonu) a zároveň akceptor B obsahuje místo s vysokou elektronovou hustotou (například volný elektronový pár), které může reagovat s kyselým vodíkem [2].

Molekulová hmotnost	2,01588 g/mol
Teplota vznícení	560 °C
Zápalná energie	<0,2 mJ
Dolní zápalný limit	4 obj. %
Horní zápalný limit	77 obj. %
Teplota varu	– 252,87
Teplota tání	– 259,14 °C

Tabulka 1: Vybrané vlastnosti vodíku [17],[18],[19]

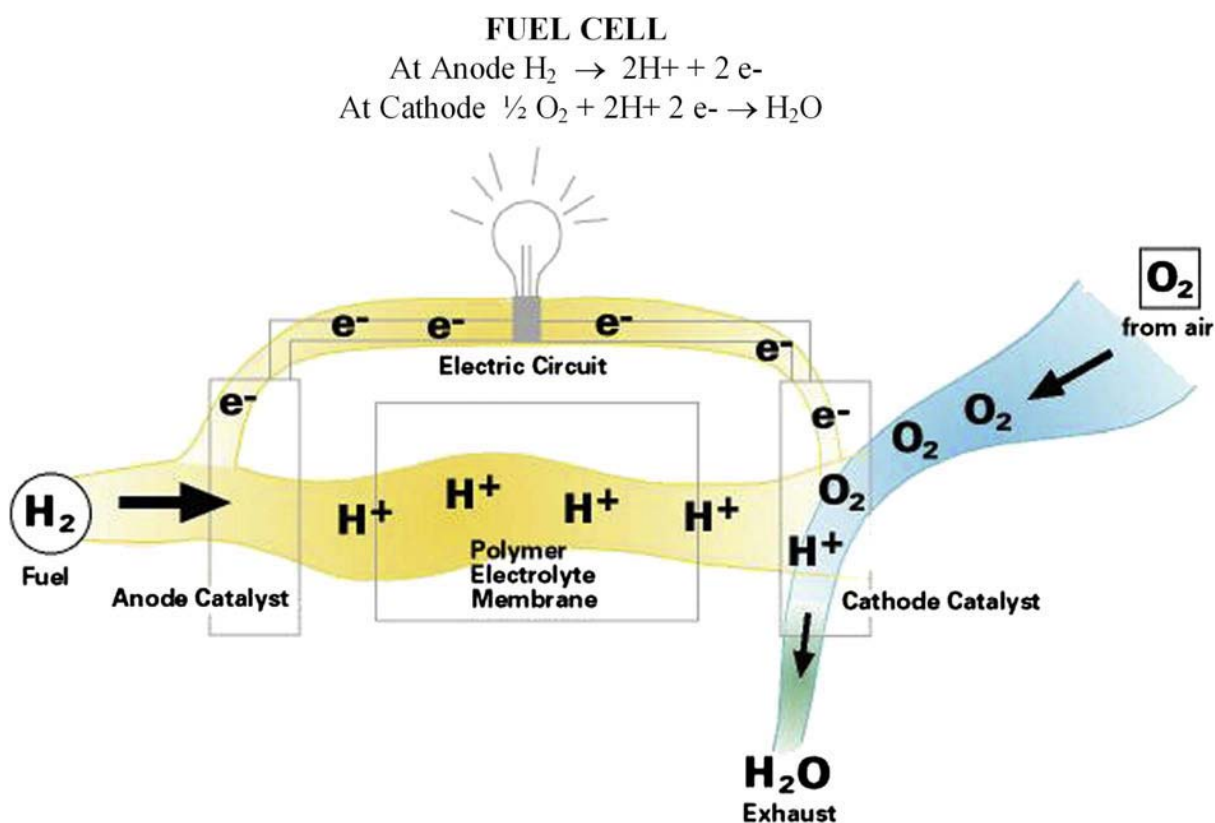
2.1.2. Vodík jako zdroj energie

Hlavním zdrojem energie v současné společnosti jsou fosilní paliva jako například uhlí nebo ropa. Používání těchto paliv je však značně neekologické a jejich zdroje jsou omezené, proto se stále více prosazují alternativní zdroje energie.

Energie z těchto zdrojů může být použita na výrobu vodíku, ve kterém se může skladovat, přepravovat a pak použít v palivovém článku nebo přímo jako palivo [3].

2.1.2.1. Palivový článek

Hlavním potenciálním uplatněním palivových článků je jejich použití jako zdroje energie pro dopravní prostředky. Fungují podobně jako baterie s tím rozdílem, že se nevybíjí a tím pádem nepotřebují ani dobíjet. Produkuje elektřinu a teplo tak dlouho, dokud je dodáván vodík. Palivový článek se skládá ze dvou elektrod (anody a katody), mezi kterými je elektrolyt. K anodě je přiváděn vodík a ke katodě kyslík. Díky katalýze se atomy vodíku rozdělí na protony a elektrony, které putují různými cestami ke katodě. Elektrony proudí externím obvodem, čímž zajišťují tok elektřiny. Protony proudí elektrolytem ke katodě, kde reagují s kyslíkem a elektrony za vzniku vody a tepla [3].



Obrázek 1: Schéma palivového článku [21]

2.1.2.2. Vodíkové palivo

Vodík je velmi čisté palivo, jehož spalováním vzniká jako zplodina pouze voda. Může být vyráběn z mnoha zdrojů jako například uhlí, zemní plyn, jaderná energie. Toto z něj dělá velmi atraktivní palivo pro vozidla nebo elektrárny. Na rozdíl od tradičních paliv, vodík je pouze nosičem energie. Dodáním energie lze vodík uvolnit ze sloučenin a jeho následným

spalováním lze energii opět získat. V dnešní době se vodíkové palivo vyrábí několika metodami. Nejběžnějšími jsou tepelné, elektrolytické a fotolytické procesy [3].

2.1.3. Bezpečnost práce s vodíkem

Předpokladem pro rozšíření použití vodíku je zajištění bezpečnosti pro průmysl, životní prostředí a obyvatelstvo za všech okolností. Vodík je bezbarvý netoxický plyn bez chuti a zápachu, hlavní nebezpečí tedy spočívá v neodhaleném úniku a možným vytvořením výbušné směsi [5]. Se vzduchem tvoří výbušnou směs v rozsahu objemové koncentrace od 4 do 77 % [19]. V porovnání například s metanem, propanem nebo výparů z benzínu vykazuje vodík značně širší rozsah vznětlivosti a nižší zápalnou energii, jejíž hodnota se pohybuje pod 0,2 mJ [20]. Na druhé straně je mnohem lehčí než ostatní vznětlivé látky, což umožňuje zvýšení bezpečnosti použitím ventilačních systémů. Ale stále se může vodík nahromadit nebo uniknout v dostatečném množství, aby vytvořil podmínky k požáru nebo explozi [4].

Jedním ze způsobů, jak detekovat únik vodíku a tím zvýšit bezpečnost jeho použití, je přidání odorantů. Odoranty jsou chemické látky, které stimulují čichový systém. Výhodou použití odorantů je možnost detekce bez dalších externích zařízení, avšak tato metoda má svá omezení. Ne všichni lidé jsou totiž schopni vnímat odoranty při stejných koncentracích a někteří nejsou schopni je vnímat vůbec. Navíc aby došlo k detekci, musí být někdo přítomen v okolí úniku. Použití odorantů je naprosto vyloučeno u nízkoteplotních palivových článků, které vyžadují vodík vysoké čistoty. Proto je mnohdy vhodnější použít systém detektorů vodíku. Detektory pracují nepřetržitě a k detekci úniku není nutná přítomnost operátora. Další výhodou jejich použití je možnost automatické odstávky zařízení v případě detekce úniku [5].

2.2. Senzory plynů

Chemický senzor je zařízení, které převádí chemický stav na elektrický signál. Rozeznáváme různé druhy senzorů podle toho, jaké vlastnosti využívají pro detekci. Nejvíce využívané vlastnosti jsou elektrická vodivost, potenciál, kapacita, teplo, hmotnost a optické vlastnosti (například absorpce, fluorescence nebo index lomu). V oboru detekce plynů jsou nejrozšířenější senzory založené na polovodivých materiálech, které mění svou vodivost v důsledku interakce s určitým plynem [6].

Senzory plynů se používají v mnoha oblastech jako například monitorování znečištění životního prostředí, kontrola kvality potravin, detekce hořlavých a výbušných plynů, klasifikace parfémů, detekce úniků netěsnostmi, měření kvality vzduchu nebo čistoty plynů a také k měření a regulaci pro řízení koncentrací plynů a tím i procesů v různých aplikacích [6].

2.2.1. Požadavky na senzory

Na senzory klademe určité základní požadavky, aby práce s nimi byla co nejúčinnější a nej přesnější. Těmito požadavky jsou:

Specifičnost: Senzor je specifický, když je jeho citlivost na pouze jeden cílový plyn značně větší vzhledem k ostatním [6].

Rychlá odezva a obnovení: Doba odezvy je čas, za který je dosaženo 90% konečné ustálené hodnoty signálu senzoru po vystavení detekovanému plynu. Podobně doba obnovení je čas, za který poklesne hodnota signálu senzoru po odvedení detekovaného plynu na 10% původní hodnoty [6].

Linearita: Graf závislosti měřené veličiny na napětí se obvykle jeví jako křivka. Pokud nakreslíme v tomto grafu přímkou vyjadřující lineární závislost, pak linearitu senzoru určuje obvykle bod od této přímky nejvzdálenější [7].

Maximální dynamický rozsah: Dynamický rozsah senzoru je charakterizován nejnižším a nejvyšším množstvím plynu, které je senzor schopný detekovat [6].

Neomezený rozsah p a T : Je velmi výhodné, když senzor může pracovat v co největším rozsahu tlaku a teploty.

Dobře měřitelná výstupní veličina: Je záhodno, aby výstupní veličina byla jednoduše měřitelná bez nutnosti pořizování drahého nebo složitého měřicího zařízení.

Jednoduchá a levná konstrukce: Jedním ze základních požadavků na každé zařízení je co nejlevnější a nejjednodušší možnost zkonstruování.

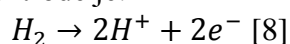
2.3. Vodíkové senzory

V současné době existuje mnoho technologií detekce vodíku. Každá z nich má své výhody i nevýhody. V praxi se nejčastěji používají senzory metaloxidové [8].

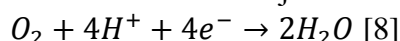
2.3.1. Elektrochemické senzory

Výstupem z těchto zařízení je výsledek výměny elektrického náboje na rozhraní mezi iontovým elektrolytem a elektrickými vodiči. Proud měřený v externím obvodu je úměrný koncentraci vodíku [8].

Typický elektrochemický článek se skládá z elektrolytu uzavřeného mezi měřicí elektrodou a srovnávací elektrodou. Elektrolyt bývá nejčastěji pevná látka a v senzoru figuruje jako vodič protonů (vodíkových iontů). Měrná a srovnávací elektroda jsou propojeny skrz elektrolyt a tvoří tak kompletní obvod, což umožňuje tok náboje článkem. Rovnice reakce vodíku na platinové měrné elektrodě je:

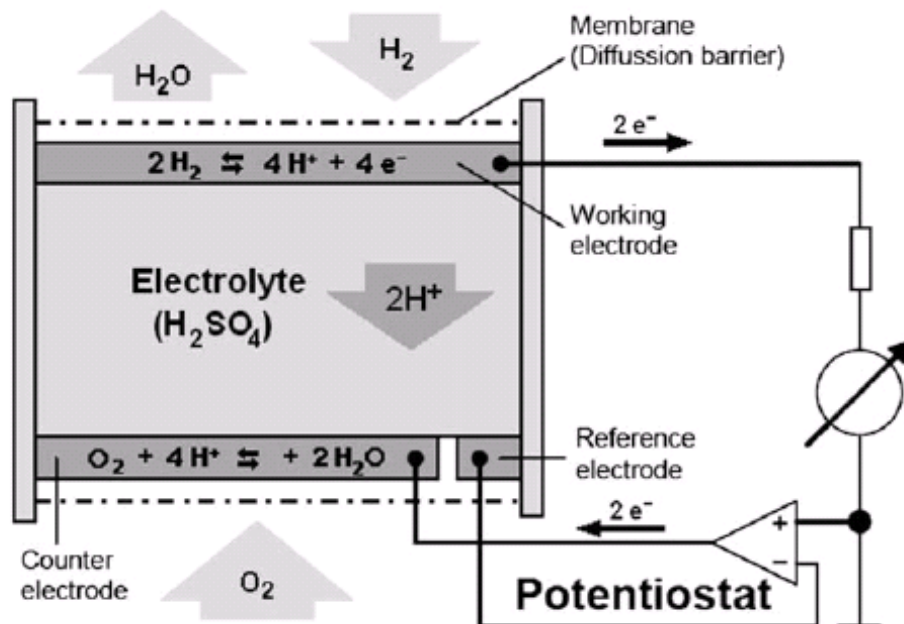


Rovnice oxidace na platinové srovnávací elektrodě je:



Produktem těchto reakcí je elektrický proud mezi měrnou a srovnávací elektrodou, který je závislý na parciálním tlaku vodíku [8].

Elektrochemické senzory mohou být dále děleny do dvou kategorií: potenciometrické senzory a amperometrické senzory, které jsou schematicky zobrazeny na obrázku 2. Tyto senzory mají řadu výhod: Mohou fungovat za laboratorní teploty s malou spotřebou energie a vykazují značnou selektivitu a citlivost. Jejich nevýhodami je, že koncentrace elektrolytu se může měnit v důsledku působení vzdušné vlhkosti a že pevné elektrolyty vyžadují opakovanou hydrataci [8].



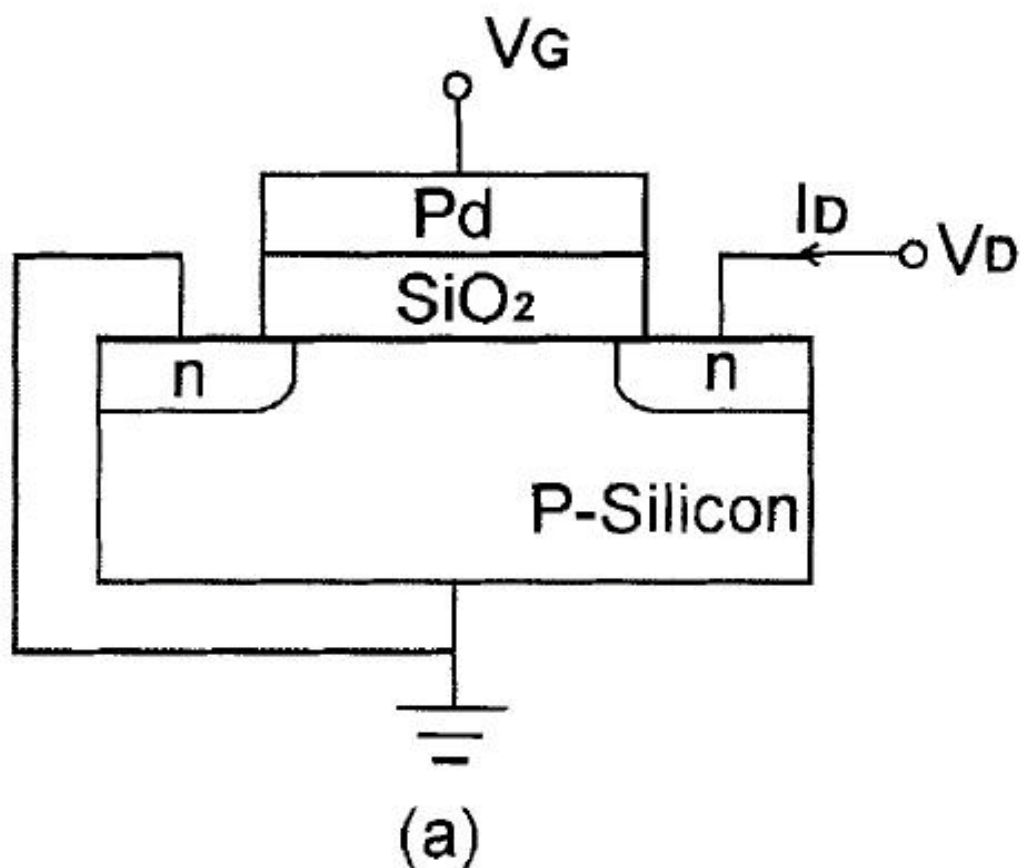
Obrázek 2: Schematické zobrazení (a) potenciometrického vodíkového senzoru a (b) amperometrického vodíkového senzoru [9]

2.3.2. MOS senzory

Zkratka MOS je z anglického Metal – oxide – semiconductor. Tyto senzory mají nejdelší historii výzkumu a vývoje. První zprávy o těchto zařízeních se objevily v roce 1975. Postupem času bylo vyvinuto několik typů MOS senzorů s katalytickou kovovou bránou. Tato zařízení spadají do tří kategorií: MOSFET (zkratka MOSFET je z anglického Metal – oxide – semiconductor field effect tranzistor) senzory, MOS kondenzátory a Shottkyho bariérové diody. První dvě kategorie budou diskutovány níže [8].

2.3.2.1. MOSFET senzory

MOSFET vodíkový senzor je obvykle MOS tranzistor s palladiovou řídící elektrodou. Vrstvy oxidu a palladia jsou velmi tenké. Schematické zobrazení je na obrázku 3. Molekuly vodíku se absorbují na povrchu palladiové řídící elektrody a jsou disociovány na atomy, které difundují skrz bránu na rozhraní kov – izolant. Izolantem je oxidová vrstva. Absorbované vodíkové atomy vytvoří dipólovou vrstvu, která změní funkci kovu. Tato změna se projeví úměrnou změnou prahového napětí tranzistoru [8].

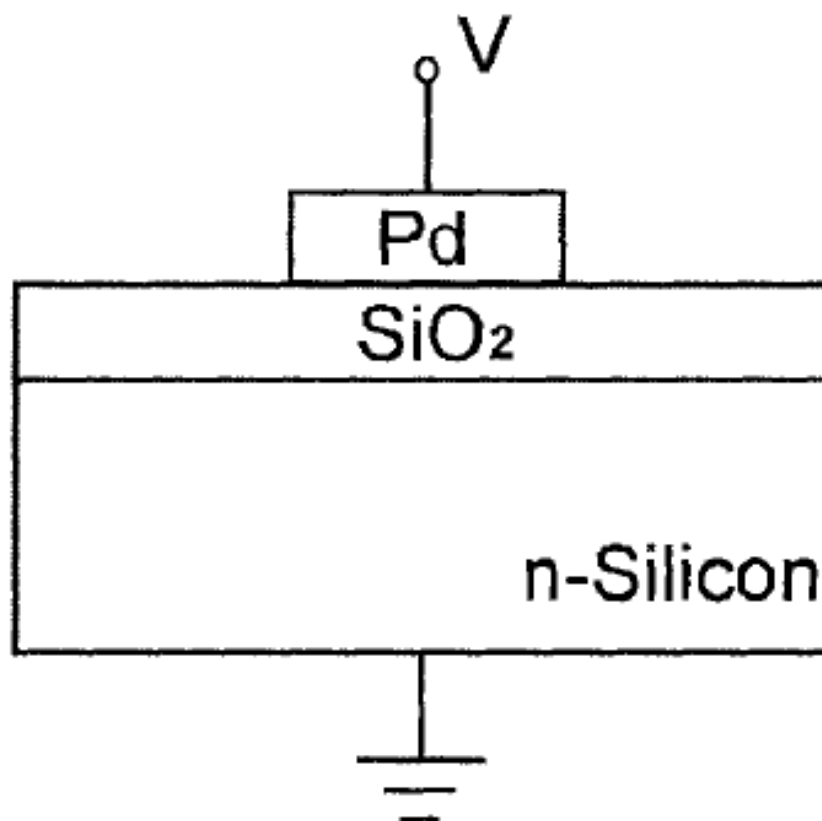


Obrázek 3: Schematické zobrazení Pd - MOS tranzistoru [8]

MOSFET senzory obvykle pracují za zvýšené teploty kolem 150°C. Teoretický detekční limit je 0,5 ppm ve vzduchu při 150°C. Vykazují dobrou selektivitu, jejich nevýhodou je však nestabilita, která způsobuje různé odchylky a špatná odezva po delším skladování na vzduchu [8].

2.3.2.2. MOS kondenzátory

Tyto senzory jsou nejjednodušší MOS zařízení. Skládají se z tenké vrstvy oxidu uzavřené mezi kovovou vrstvou a křemíkovou podložkou, které tvoří elektrody. U vodíkových MOS senzorů je vrchní kovovou elektrodou zpravidla palladium. Citlivost na vodík je důsledkem vodíkové dipólové vrstvy na rozhraní Pd – oxid. Tato vrstva způsobuje změnu napětí, která je mírou množství vodíku na povrchu palladiové elektrody [8].

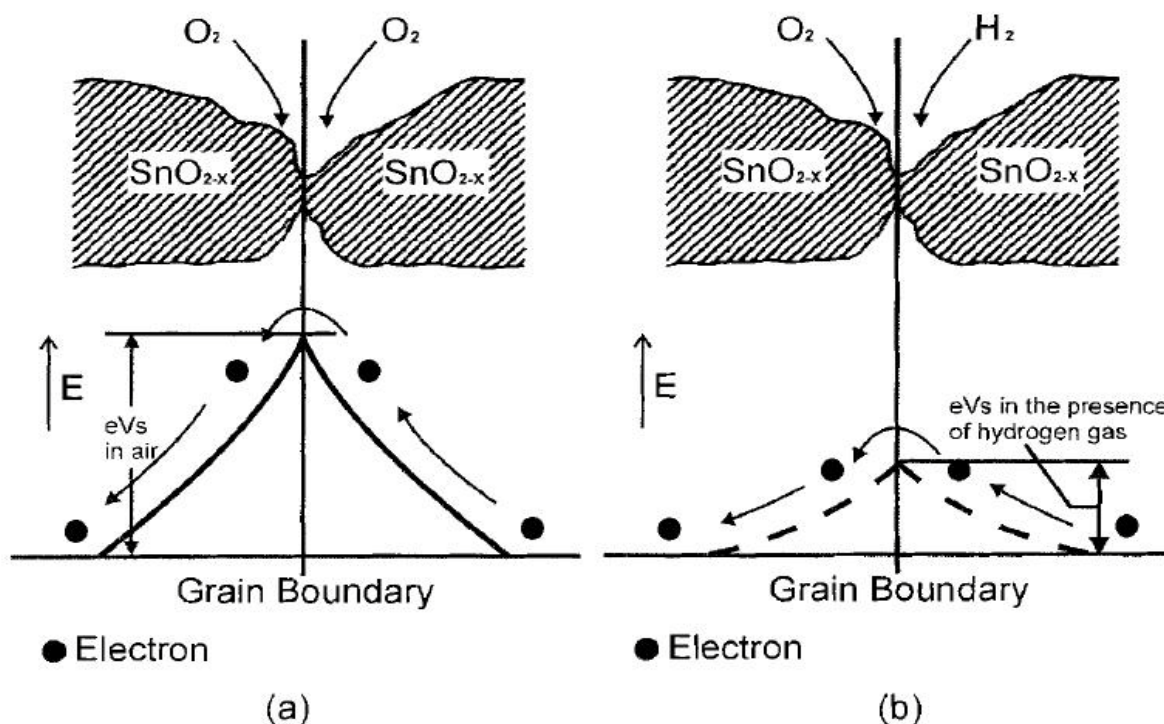


Obrázek 4: Schematické zobrazení Pd - MOS Capacitoru [8]

MOS kondenzátory jsou velmi jednoduché na výrobu. Mohou fungovat za laboratorní i zvýšené teploty s vysokou citlivostí a selektivitou. Nevýhodami jsou podobně jako u MOSFET senzorů nestabilita a počáteční necitlivost [8].

2.3.3. Polovodivé metaloxidové senzory

Bylo pozorováno, že metal – oxidový krystal po zahřátí na určitou teplotu (300 – 500°C) absorbuje na svůj povrch kyslík se záporným nábojem. Přítomnost kyslíku způsobuje vznik potenciálové bariéry a krystalového rozhraní, což omezuje proud elektronů. Po kontaktu s redukujícím plynem, jako například vodík, se tento plyn sloučí se záporně nabitým kyslíkem. V důsledku toho je snížena bariéra na krystalovém rozhraní, což umožní volnější proudění elektronů a tím sníží odpor [8].



Obrázek 5: Model potenciálové bariéry (a) bez vodíku a (b) s vodíkem [8]

Tyto senzory mají citlivost až 50 ppm a rychlou odezvu. Dalšími výhodami jsou nízká cena, jednoduchá konstrukce a dlouhá životnost. Mají však tendenci se nasycovat až při vyšších koncentracích (rozsah 50 – 1000 ppm) a musejí být zahřáty na teplotu v řádu stovek stupňů Celsia [8],[9].

2.3.4. Teplotně vodivostní senzory

Teplotně vodivostní senzory snímají složení plynů na základě srovnávání vodivosti zkoumaného plynu s proudícím nebo statickým referenčním plynem. Tepelná vodivost plynu je měřena monitorováním teploty zahříváných prvků v měrném i srovnávacím článku. Tyto zahřívání prvky tvoří část Wheatstoneova můstku. Změna tepelné vodivosti měrného plynu se projeví jako změna odporu zahříváného prvku v měrném článku. Tato změna vodivosti vyvolá signál, který může být souvztažný se složením zkoumaného plynu [8].

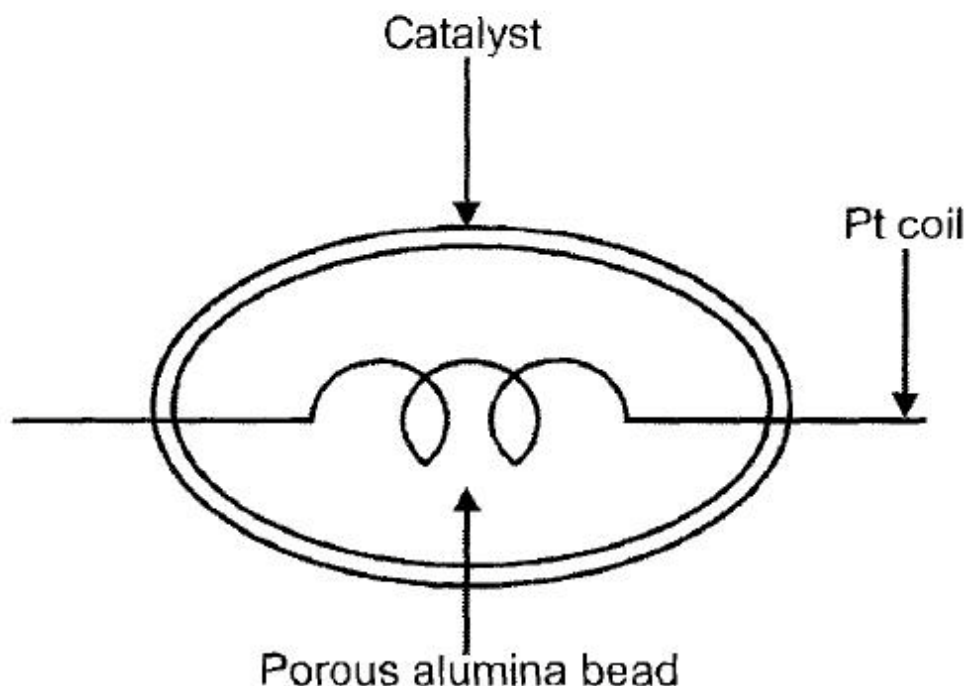
Tyto senzory jsou ve většině případů použitelné v rozsahu 100 ppm až 100% H_2 . Jejich odezva je však pomalá (přibližně 30 vteřin) a signál vytvořený po zavedení vodíku je značně závislý na plynu v okolním prostředí a může být ovlivněn rychlostí toku plynu. Používají se k detekci v plynových chromatogramech [8].

2.3.5. Senzory s katalytickým spalováním

Tato zařízení, často označována jako pelistory, jsou v podstatě katalytické kalorimetry. Jsou založena na skutečnosti, že reakce vodíku na povrchu senzoru uvolňuje v přítomnosti kyslíku teplo.

Základní uspořádání snímacího prvku je zobrazeno na obrázku 6. Skládá se z katalytického povrchu konstruovaného kolem platinové cívky. Tento platinový drát, který je zapuštěn do lože z oxidu hlinitého, má dvě funkce. Je to topné zařízení a zároveň odporový teploměr.

Senzor detekuje koncentraci plynu sledováním změn odporu platinového drátu, což je důsledek spalování plynu na katalyticky aktivovaném povrchu [8].



Obrázek 6: Znárodnění pellistorového kalorimetru zobrazující katalyzátor na hliníkové kapce [8]

Spodní hranice citlivosti těchto senzorů (zhruba 100 ppm) je omezena měřením změn odporu platinového drátu. Měří se obvykle v můstkovém zapojení. Na druhou stranu bylo pozorováno, že výstupní signál klesá při koncentracích vodíku nad spodní hranicí výbušnosti vodíku ve vzduchu. Při vyšších koncentracích vodíku hrozí shoření snímacího prvku. Navíc citlivost může být vážně snížena nečistotami v prostředí, které mohou způsobit i nevratné poškození senzoru. Dalšími problémy jsou vysoká spotřeba energie a nebezpečí výbuchu vodíku kvůli vysokým provozním teplotám (nad 500 °C) [8].

2.3.6. Piezoelektrické senzory

Piezoelektrické materiály generují napětí v důsledku své deformace. Frekvence kmitání křemenného piezoelektrického krystalu závisí na celkové hmotě krystalu a na obalových vrstvách na povrchu. Absorpce vodíku na tenké vrstvě palladia deponované na povrchu křemenného krystalu má za následek pokles rezonanční frekvence, který je úměrný množství vodíku.

Tyto senzory jsou použitelné za laboratorní teploty. Nevýhodami jsou slabá senzitivita a nepříznivá reakce na změny teploty a průtoku [8].

2.3.7. SAW senzory

Zkratka SAW je z anglického Surface acoustic wave. Povrchová akustická vlna putuje po povrchu piezoelektrické látky. Po absorpci molekul vodíku palladiovou vrstvou na povrchu

SAW materiálu tyto molekuly narušují vlastnosti povrchové akustické vlny. Z toho vyplývá, že vodík může být detekován měřením změn frekvence, amplitudy nebo fáze přenášených vln [8].

SAW senzory jsou kompatibilní s mikroelektronickými výrobky. Jejich citlivost je ale limitována šumem pozadí a jsou také nestabilní za vysokých teplot [8].

2.3.8. Pyroelektrické senzory

V pyroelektrickém materiálu je polarizace závislá na teplotě. Kolísání teploty způsobuje polarizaci materiálu a tím vzniká potenciálový rozdíl mezi protilehlými povrchy v materiálu. Když je jedna z elektrod potažena vrstvou palladia, je možné pozorovat, že po vystavení vodíku dochází ke změně signálu mezi palladiovou a referenční elektrodou pyroelektrického detektoru. Toto je připisováno přenosu tepelné energie v důsledku adsorpce a disociace molekul vodíku na palladiovém povrchu [8].

Pyroelektrické senzory vykazují vysokou citlivost za laboratorní teploty. Na druhou stranu jejich odezva je pomalá a jsou citlivé na změny teploty. Navíc jejich výroba je komplikovaná [8].

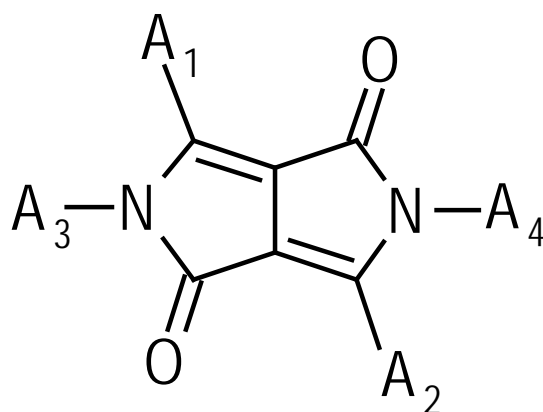
2.3.9. Senzory s vláknovou optikou

Tyto senzory jsou v podstatě optická vlákna obalená vrstvou palladia. Absorpce vodíku mění optické vlastnosti obalové vrstvy. Měřenými optickými vlastnostmi může být absorbance, reflektance nebo rozptyl [8].

Senzory s vláknovou optikou nejsou ovlivňovány elektrickým nebo magnetickým působením. Jsou však ovlivňovány působením okolního světla [8].

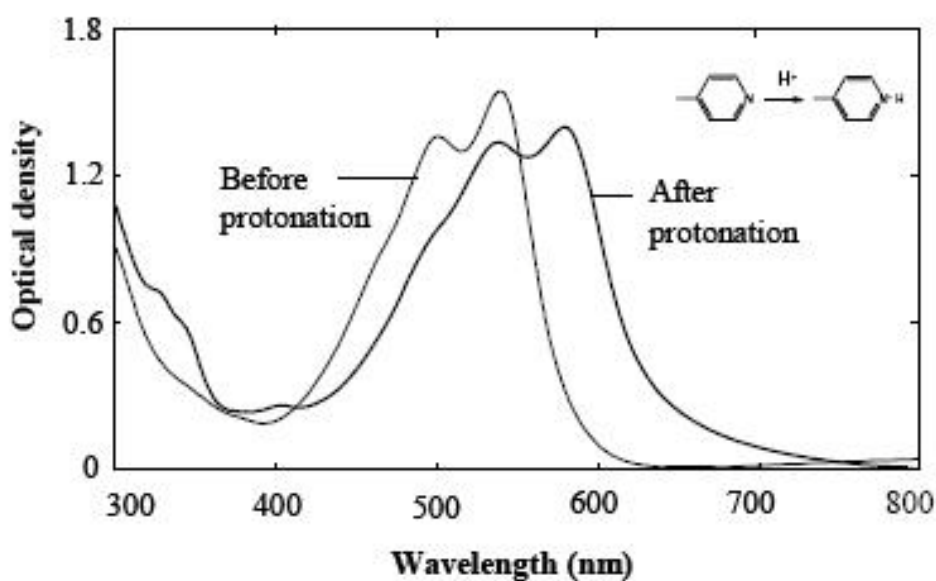
2.4. Deriváty DPP

Deriváty diketopyrolopyrolu jsou průmyslově významné červené pigmenty, které se používají především do autolaků, v plastikářství, ale mohou být použity i například jako součásti inkoustů nebo barevné filtry [10],[11]. Klíčovým derivátem této skupiny je 3,6-bis-Fenyl-2,5-Dihydro-Pyrrolo[3,4-C]Pyrrol-1,4-Dion (zkratka DPP). Náhradou fenylu pyridylem vzniká derivát, který vykazuje výraznou afinitu vůči protonům díky atomům dusíku v pyridylovém kruhu, která přináší výrazné barevné změny a změnu elektrické vodivosti [10].



Obrázek 7: Obecný vzorec derivátů diketopyrrolopyrrolů [13]

Například absorpční maximum je posunuto z 560 na 580 nm (obrázek 8) a elektrický odpor se sníží o několik řádů. Protonová afinita je pochopitelně negativním faktorem z hlediska použití derivátů DPP jako barviv, ale je zásadní vlastností pro aplikaci v oblasti vodíkových senzorů [10].



Obrázek 8: Spektrum DPPP v pevném stavu před a po protonaci v parách kyseliny dusičné [10]

Bylo zjištěno, že 3,6-bis-(4'-Pyridyl)-2,5-Dihydro-Pyrrolo[3,4-C]Pyrrol-1,4-Dion (zkratka DPPP) tvoří dvě krystalické fáze, z nichž pouze jedna je výrazně citlivá na protony. Fáze 1 (získaná z parní fáze) je charakteristická tím, že tvoří vodíkové vazby pouze typu $\text{NH}\cdots\text{O}$, přičemž zůstávají 2 volné atomy dusíku v pyridilovém kruhu. Naproti tomu fáze 2 (rekrytalizovaná z roztoku) tvoří vodíkové vazby typu $\text{NH}\cdots\text{O}$ a $\text{NH}\cdots\text{N}$. Tím pádem je jeden atom dusíku z pyridilového kruhu použit na tvorbu vodíkové vazby a pouze jeden zůstává volný. Proto je fáze 1 výrazně citlivá na vodík, zatímco fáze 2 je spíše neaktivní [10].

Testování protonace je prováděno v parách kyselin, protože ve vodných roztocích kyselin působí stínící efekt vody a ten zabráňuje protonům proniknout k aktivním centrům DPP.

Protonace v plynném vodíku je možná až po disociaci molekul vodíku, které se docílí katalýzou ušlechtilými kovy jako platina nebo palladium [12]. Je známo, že vodík disociuje v palladiové mřížce a atomární vodík vykazuje dobrou pohyblivost v kovové mřížce. Při kontaktu s DPPP může překonat kontaktní bariéru a působit jako donor pro volný elektronový pár atomu dusíku. Dusík se chová jako báze, tedy akceptor protonu, elektron se může snadno uvolnit a přispět k vodivosti látky. Toto uspořádání činí molekulu polární díky vzniku dipól momentu. Dipól moment zvyšuje pohyblivost elektronů, čímž se zvyšuje vodivost materiálu [13].

Teplota varu	719,9 °C
Teplota vznícení	389,2 °C
Index lomu	1,736
Hustota	1,51 g/cm ³
Molární objem	192 cm ³
Výparná entalpie	105,18 kJ/mol

Tabulka 2: Vybrané vlastnosti látky DPPP [16]

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1. Cíl práce

Cílem této práce bylo testování vodíkových senzorů založených na derivátech DPP. Konkrétně byla práce zaměřena na sledování vodivostních změn v přítomnosti sledovaných plynů. Sledovanými plyny byly vodík v dusíku, vodík ve vzduchu a vzduch. Pro výplach byl používán suchý vzduch nebo dusík.

3.2. Měřicí zařízení

Aparatura pro testování senzorů byla postavena na půdě fakulty chemické Vysokého učení technického v Brně [22].

3.2.1. Popis Aparatury

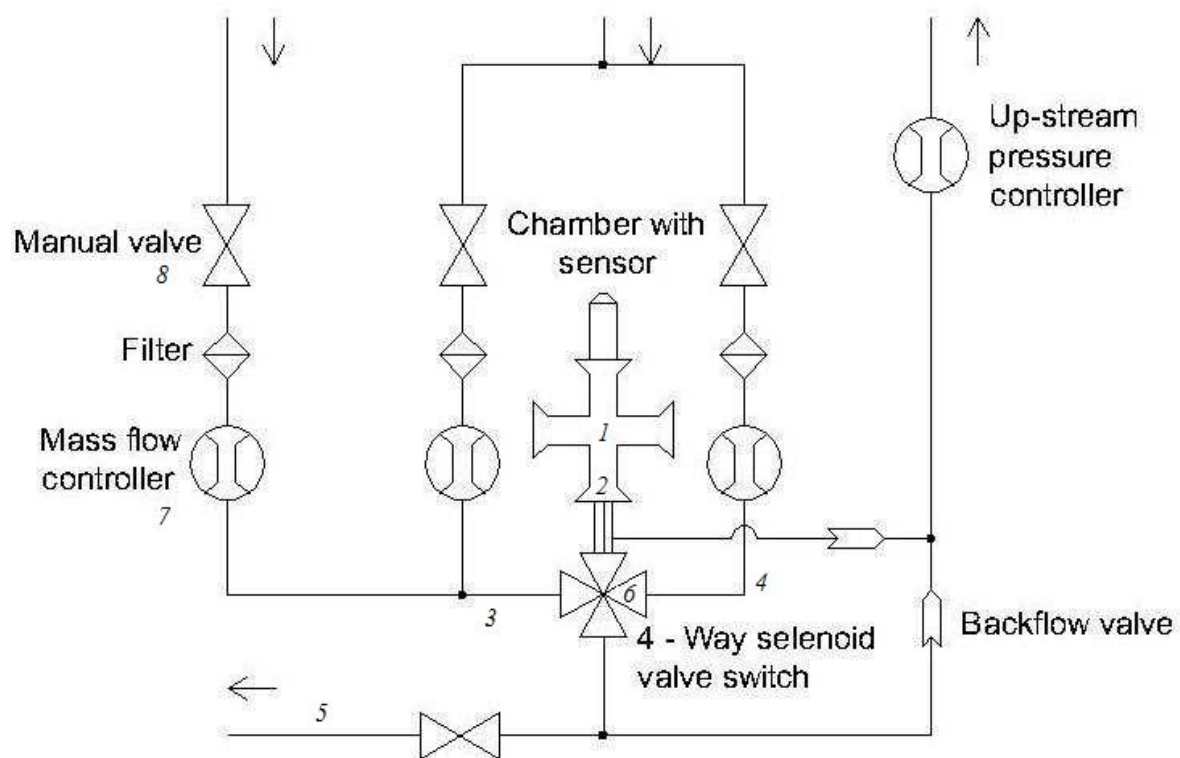
Aparatura, na které probíhala měření senzorů, pracuje v dynamickém modu. Její schéma je na obrázku 9.

Testovací komora (1) má objem 300 ml a senzor v ní může být upevněn buď přímo ve vstupu v proudě sledovaného plynu (2) nebo kdekoliv uvnitř [13]. Plyny do testovací komory mohou přicházet ze dvou větví. V jedné větví (3) dochází k mísení a homogenizaci sledovaného plynu s ředicím médiem. Druhou větví (4) proudí do komory vyplachovací inertní plyn. Plyn z jedné větve vždy proudí do testovací komory a plyn z druhé větve je odváděn do bypassu (5). Přepínání mezi těmito dvěma cestami zajišťuje čtyřcestný Valco® ventil (6), který tak umožňuje okamžitou změnu koncentrace v testovací komoře. Průtok plynů je řízen průtokoměry od firmy Bronkhorst®(7). Všechny větve jsou rovněž opatřeny manuálními ventily (8) pro případ nutnosti náhlého uzavření. Ventil i průtokoměry je možné ovládat kompletně manuálně pomocí ovládacího panelu, ale pro náročnější měření je toto zcela nevyhovující a v praxi nepoužitelné. Proto bylo ovládání zautomatizováno pomocí měřicího programu navrženého v Labview.

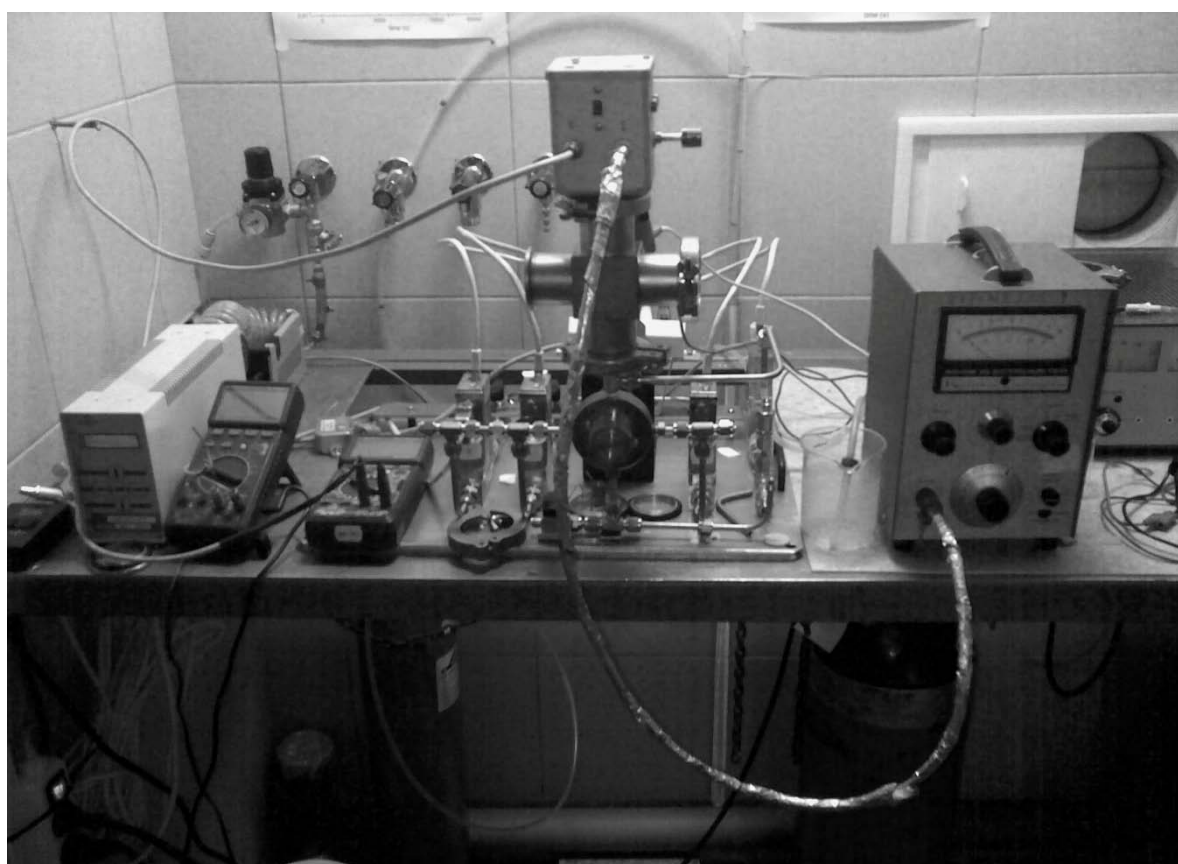
Pro vyhřívání senzoru byl používán zdroj napětí a pro měření teploty sloužil multimetr Metex 4000, který snímal odpor vrstvy Pt 1000 na senzoru. Ten byl následně přepočítán na teplotu pomocí převodní tabulky.

Výstupní proud byl z důvodů odstranění šumů měřen bateriemi napájeným ampérmetrem Keithley 500, který umožňoval měření proudů v řádech až 10^{-14} A. Z toho šel signál do multimetru Metex 4000, který umožnil připojení k počítači a tím pádem automatické zaznamenávání naměřených hodnot.

Jako sledovaný plyn byl z bezpečnostních důvodů používán 5% vodík v dusíku, který byl na nižší koncentrace směřován se vzduchem a dusíkem. Pro vyšší koncentrace vodíku byl použit elektrolyzátor následovaný vymrazovačkou s kapalným dusíkem [13].



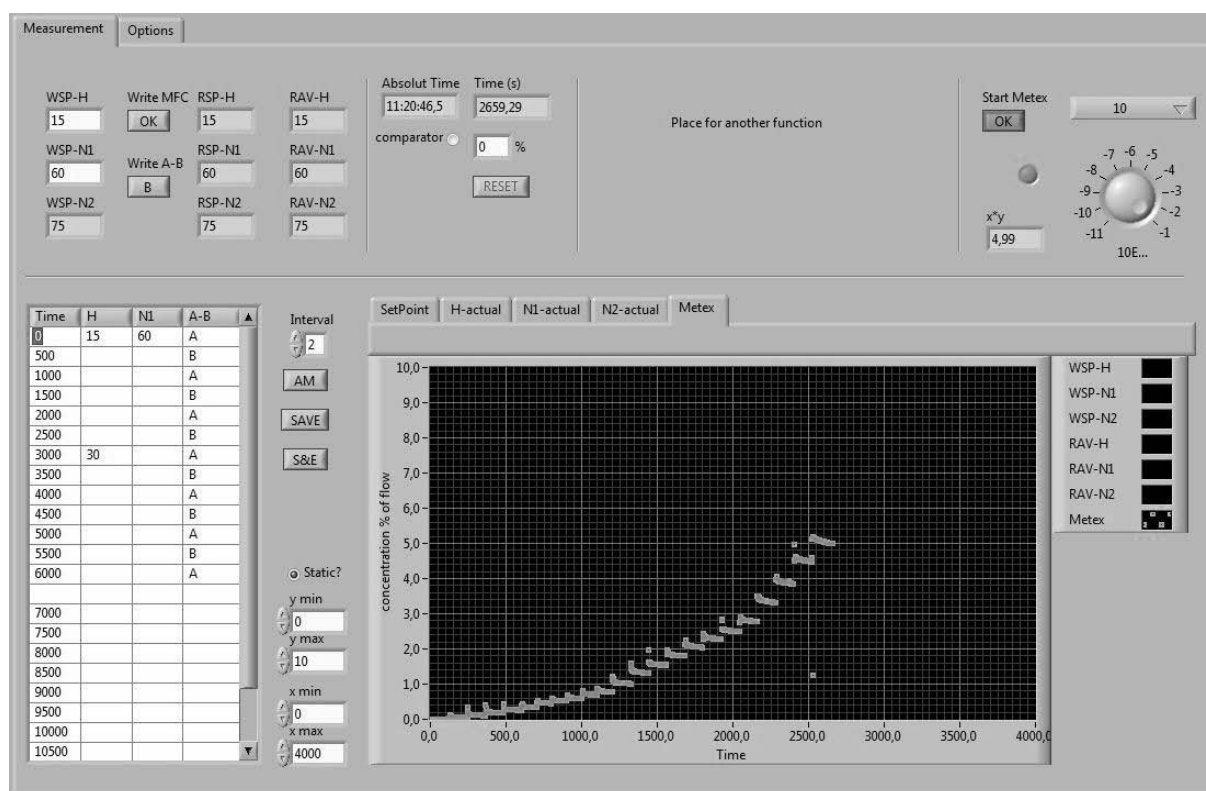
Obrázek 9: Schéma měřicí aparatury [22]



Obrázek 10: Fotografie měřicí aparatury

3.2.2. Ovládací program

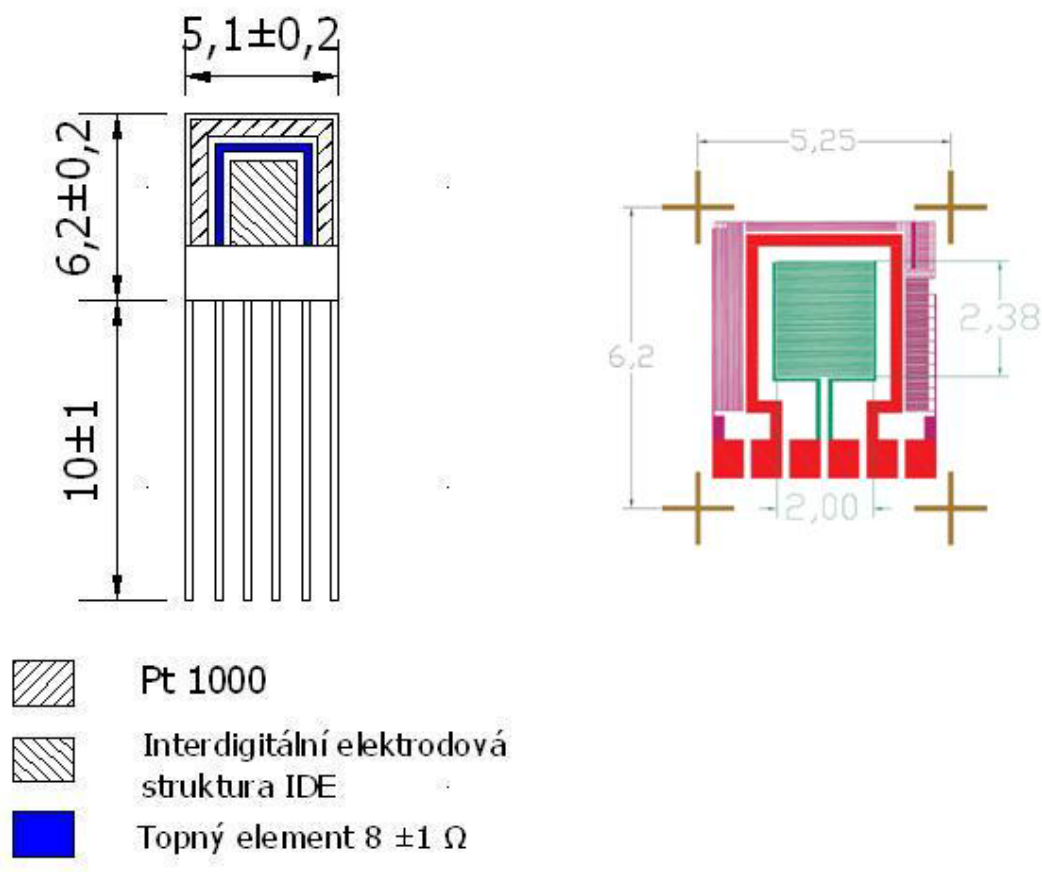
Celá aparatura byla ovládána pomocí programu navrženého programátorem v Labview. Program umožňoval ovládání průtokoměrů a čtyřcestného ventilu pomocí počítače. Měření mohlo probíhat buď v manuálním nebo automatickém režimu. V manuálním režimu se hodnoty průtoků a poloha ventilu nastavovaly okamžitě, v automatickém režimu se měnily v daném čase podle předchozího nastavení pomocí tabulky. Dále bylo možno nastavit interval zapisování hodnot. K tomu mohla být využita i funkce comparator, která umožňovala zápis další hodnoty po dosažení předem nastavené procentuální změny hodnoty předchozí. Program dále obsahoval graf, na kterém bylo možno zobrazit aktuální průtoky jednotlivých průtokoměrů, nastavené průtoky průtokoměrů nebo měřený proud. Tento graf mohl fungovat v dynamickém nebo statickém režimu. Naměřená data se exportovala do MS Excel nebo jako textový soubor.



Obrázek 62: Uživatelské prostředí ovládacího programu

3.2.3. Platforma senzoru

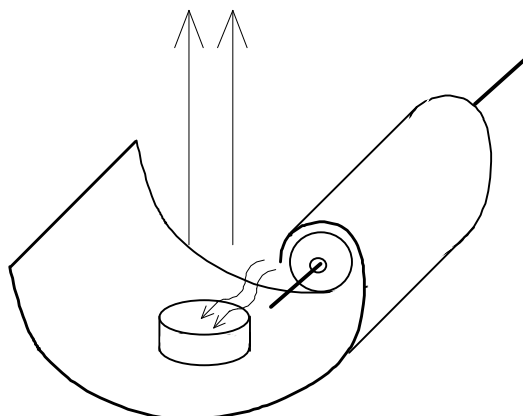
Aktivní látkou senzorů jsou deriváty DPP. Jako nosič této látky byla zvolena senzorová platforma vyráběná společností Tesla Blatná, a.s. Tato platforma je navržena pro aplikace vyhřívaných senzorů. Pomocí topného elementu je možno udržovat konstantní teplotu nebo mohou být aplikovány teplotní cykly. Tento typ senzoru integruje teplotní senzor (Pt 1000), topný element a strukturu interdigitálních elektrod (IDE) vytvořené v tenké vrstvě platiny naprášené na keramický substrát. Topný element a teplotní senzor jsou kryty izolační skelnou vrstvou [15].



Obrázek 73: Senzorová platforma a její rozměry [15]

Aktivní látka byla k dispozici v práškové podobě. Látky tvořené heterocyklickými kruhy vázanými vodíkovými můstky bez navázaných alkylových řetězců jsou špatně rozpustné ve všech rozpouštědlech, a proto nemohou být deponovány z roztoků. Mají však vysokou odolnost vůči teplotnímu rozkladu a mohou sublimovat.

Depozice aktivní vrstvy probíhá ve vakuové napařovačce s mezním tlakem 10^{-5} Pa čerpané turbomolekulární vývěvou. Depozice je monitorována krystalovým měřičem tloušťky tenkých vrstev. Materiál je stlačen do tablety o průměru 5,8 mm a hmotnosti kolem 30 mg. Tableta je umístěna na molybdenové lodičce, jejíž tvar byl navržen tak, aby soustředila záření na tabletu, a tím snížila potřebnou energii. Senzory byly obvykle zhotovovány po dvou kusech. Tím bylo umožněno pozorování různých vlivů na identických senzorech a také zvýšen počet možných měření, vzhledem k tomu, že některé senzory měly tendenci degradovat.

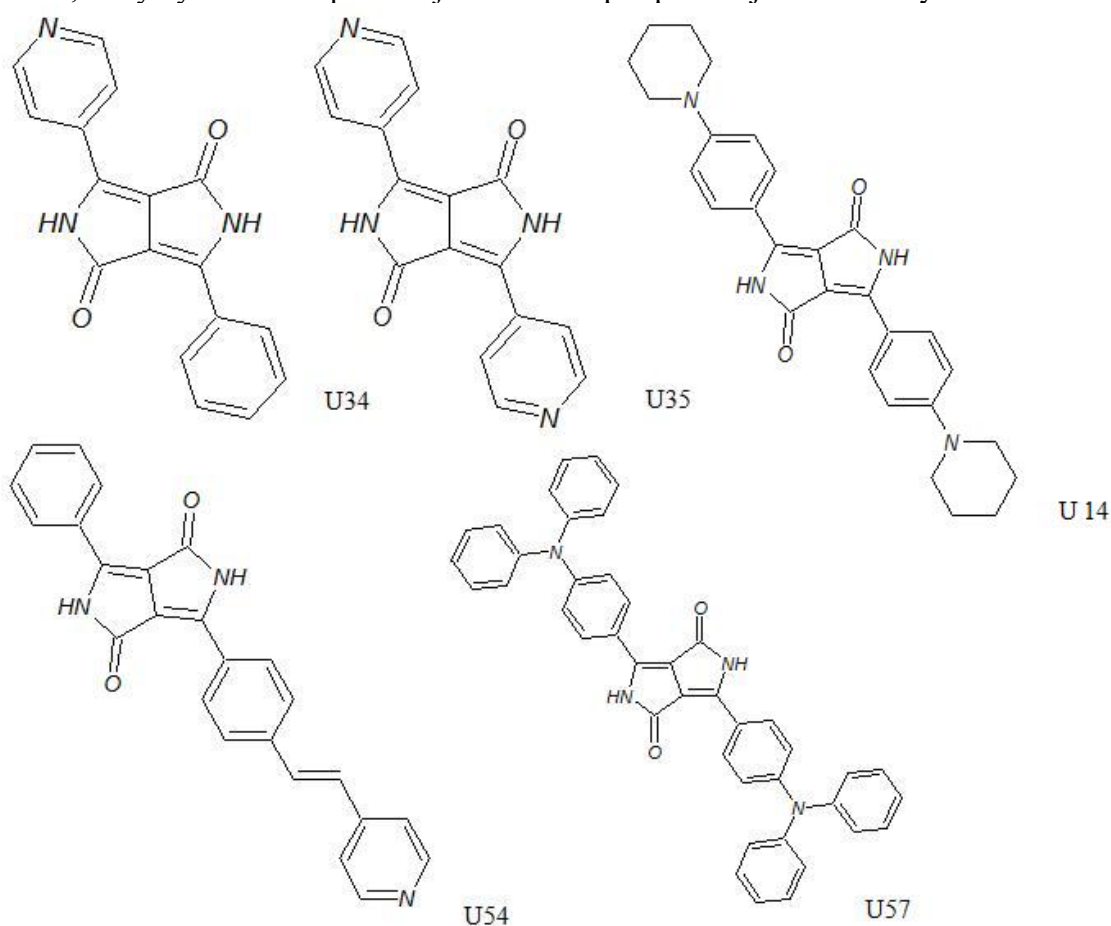


Obrázek 84: Vakuové odpařování materiálu stlačeného do tablety pomocí zahřívání ozařováním [13]

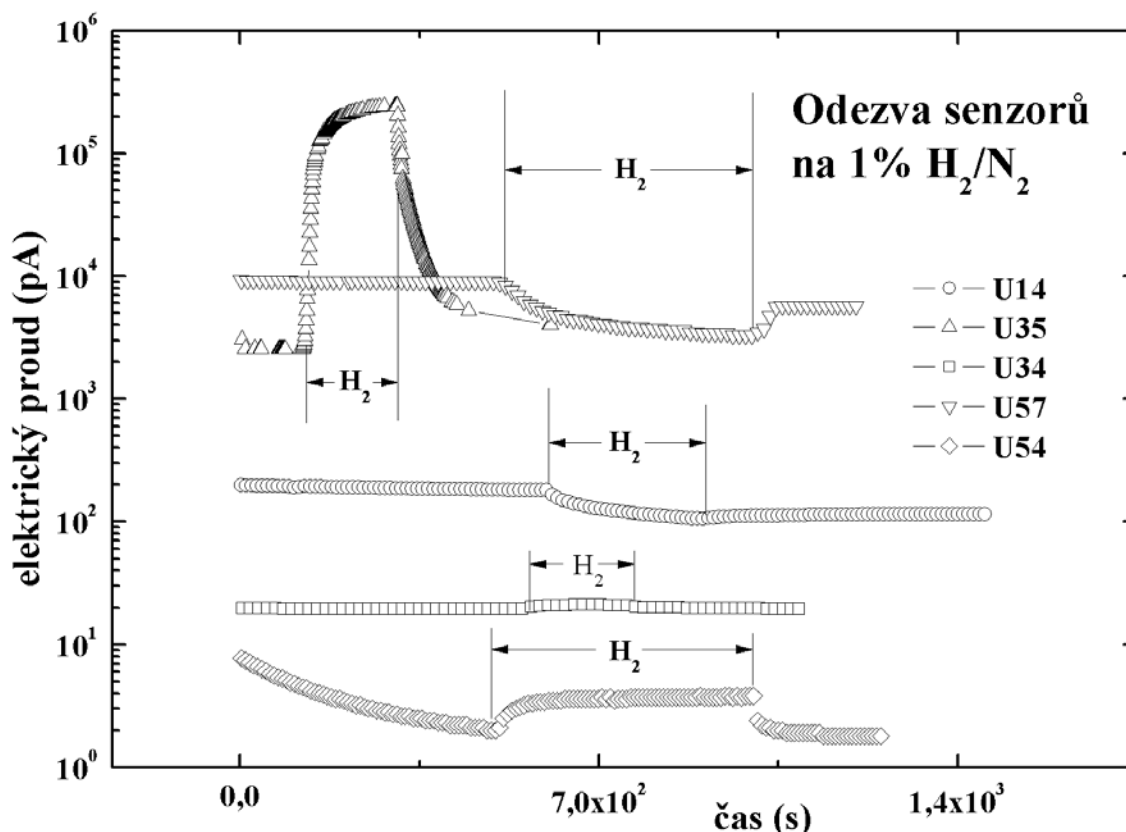
Vrstva citlivá na vodík se skládá ze dvou vrstev DPPP (40 nm), mezi kterými je jedna vrstva palladia (0,3 nm) [13].

3.3. Použité materiály

Pro měření byly použity celkem čtyři deriváty látky DPP. Konkrétně se jednalo o vzorky s označením U14, U34, U35, U54 a U57. Podrobnějšímu zkoumání byl však podroben pouze vzorek U35, který vykazoval nepříznivější vlastnosti pro použití jako vodíkový senzor.



Obrázek 95: Použité deriváty DPP



Obrázek 106: Srovnání odezvy zkoumaných vzorků

Z grafu je patrné, že u vzorku U35 po aplikaci vodíku prudce vzrostl proud o dva řády, což je vhodné chování pro potenciální senzor vodíku. Rovněž obnovení je poměrně rychlé. Naproti tomu odezva vzorku U14 je velmi malá, pomalá a navíc opačná, než bylo předpokládáno. Proud procházející senzorem tedy po vystavení vodíku klesl a obnovení je také velmi pomalé. Toto chování je pro případné použití jako aktivní látka vodíkového senzoru naprosto nevhodné. Podobnou charakteristiku jako u senzoru U14 lze pozorovat i u vzorku U57, který má rovněž inverzní odezvu. U vzorků U34 a U54 pozorujeme sice mírný nárůst proudu po aplikaci vodíku, tato odezva je však za laboratorní teploty velmi malá a nedosahuje ani jednoho řádu.

3.4. Proces měření

Standardní měření odezvy senzorů probíhalo pokaždé obdobným způsobem. To z toho důvodu, aby bylo možné porovnávat vlivy různých podmínek a vlastností různých senzorů.

Na začátku měření byl vždy do testovací komory vpuštěn vyplachovací plyn (dusík nebo vzduch), dokud nebylo dosaženo stabilizace senzoru. Následně byl senzor vystaven vodíku a to v pulsech dlouhých obvykle 500 sekund, po kterých následoval stejně dlouhý výplach dusíkem nebo vzduchem. Počet pulsů, kterým byl senzor podroben, se měnil v závislosti na sledované problematice. Po posledním pulsu následoval obvykle dlouhodobý výplach, dokud se proud procházející senzorem nestabilizoval.

U méně citlivých senzorů byla jejich citlivost zvyšována zahříváním pomocí topného odporu na platformě a vnějšího zdroje napětí.

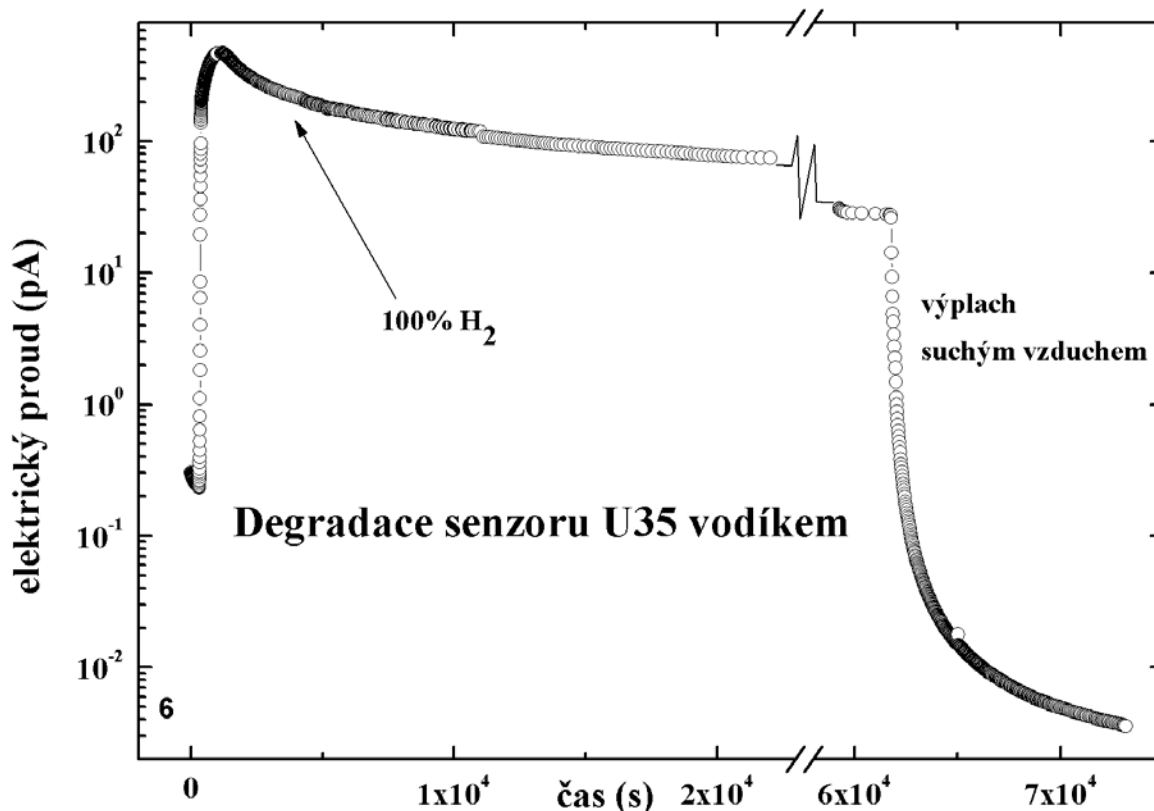


25

4. VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1. Efekt degradace

Některé vzorky vykazovaly po dlouhém působení vodíku značný degradační efekt, který měl za následek pokles citlivosti senzoru. Degradace senzoru 100% vodíkem je znázorněna na obrázku 18.

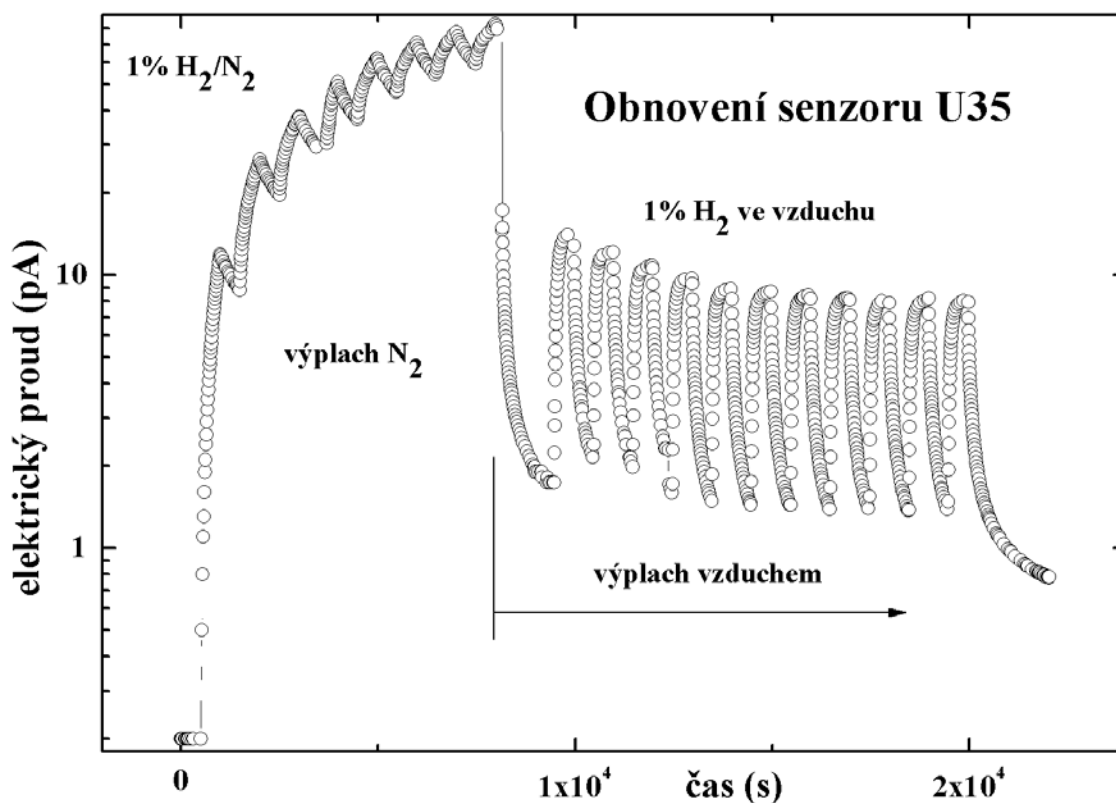


Obrázek 128: Degradace senzoru ve 100% vodíku

Na senzor bylo přivedeno napětí 2 V a před aplikací vodíku byl nejprve několik minut stabilizován ve vzduchu. Po zavedení vodíku byl pozorován prudký vzrůst proudu procházejícího senzorem. Nárůst po chvíli zpomalil a po zhruba 1000 s dosáhl proud svého maxima, které bylo o více než tři řády vyšší než původní proud. Poté začala degradace, která pokračovala zhruba dalších 18 hodin. Za tuto dobu poklesl proud o více než jeden řád. Nakonec byl senzor vypláchnut suchým vzduchem. Příčinu degradace se nepodařilo zatím objasnit. Nabízela se možnost, že působením kyslíku docházelo k reakci, při níž z DPPP vznikala jiná, na vodík necitlivá látka. Na Ramanově spektru však nebyla žádná nová chemická látka, jako produkt uvažované degradace, objevena.

4.2. Vliv kyslíku

Během měření bylo vypořádováno, že senzory reagují výrazně odlišně na vodík ve směsi se suchým vzduchem než na vodík ve směsi s dusíkem. Vzhledem k tomu, že jediným podstatným rozdílem ve složení těchto dvou směsí je přítomnost kyslíku ve vzduchu, je tento jev nejspíše zapříčiněn právě působením kyslíku.



Obrázek 19: Porovnání odezvy senzoru na vodík ve směsi se vzduchem a vodík ve směsi s dusíkem

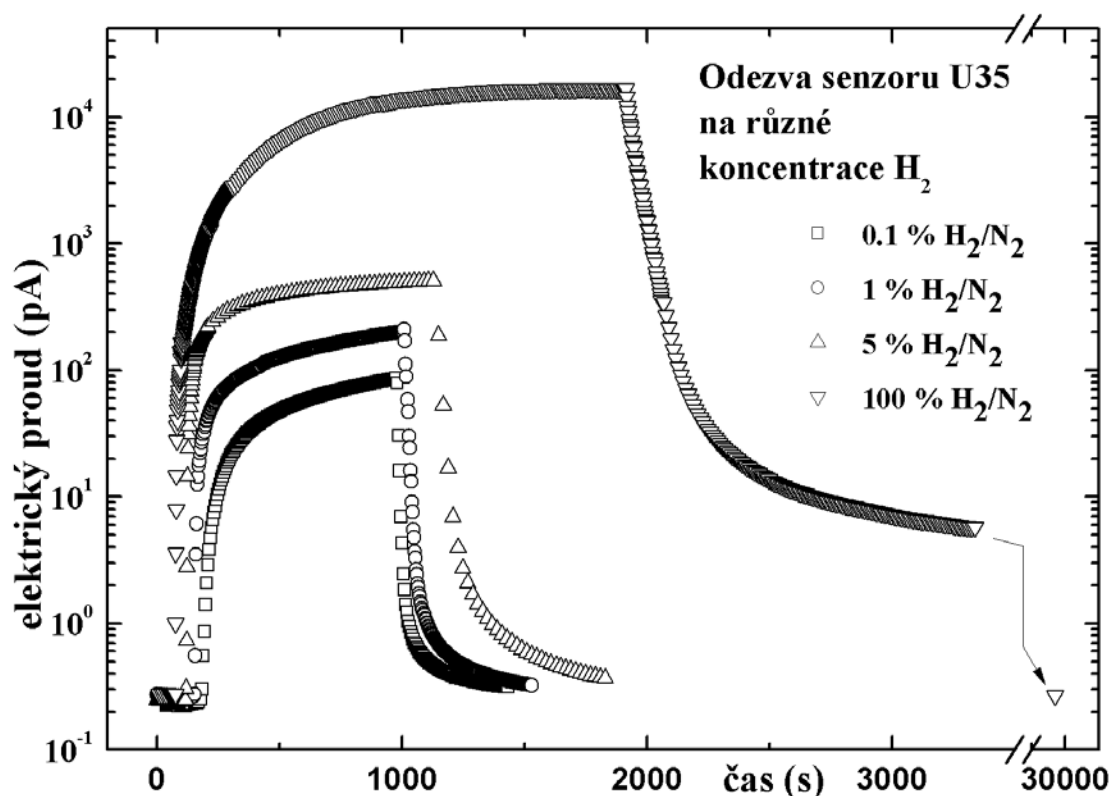
Na obrázku 19 je znázorněn experiment, jehož cílem bylo porovnat odezvu senzoru na vodík ve směsi se suchým vzduchem a s dusíkem. Senzor byl po připojení k napětí 2 V nejprve ponechán stabilizovat v dusíku. Následně byl senzor podroben několika 500 s dlouhým periodám aplikace 1% směsi vodíku s dusíkem, následovaných stejně dlouhým výplachem dusíkem. Pro rychlejší obnovení byl nakonec proveden výplach suchým vzduchem a obdobné měření se opakovalo tentokrát s 1% směsí vodíku se suchým vzduchem a výplachem suchým vzduchem.

Z grafu je patrné, že odezva na vodík s dusíkem je výraznější. Možným vysvětlením tohoto jevu je, že kyslík přítomný ve vzduchu reaguje s vodíkem za vzniku vody, která pak tvoří bariéru a brání přístupu dalšího vodíku k citlivé látce. Takováto degradace by měla být obnovitelná vyžiháním, tedy zbavením vody, což se nepotvrdilo. Jiné vysvětlení je skutečná degradace, ke které však dochází v blízkosti kladné elektrody. V N-typovém polovodiči vzniká bariérová ochuzená oblast, kterou mohou degradovat horké balistické elektrony. Sycením dvojných vazeb v této oblasti se snižuje vodivost a tím i citlivost celého systému. Tato oblast je v rozměrech nm, není přístupná analýze Ramanovou spektroskopií, a proto nebyly zaznamenány změny chemického složení. Dále lze z grafu vyčíst, že bez přítomnosti kyslíku nedojde během 500 s dlouhé periody k nasycení aktivní vrstvy a proud tak stále roste. Rovněž obnovení senzoru je velmi pomalé a během jedné periody tak proud nedosáhne zdaleka původní hodnoty. Naproti tomu obnovení v přítomnosti kyslíku můžeme pozorovat stabilizaci proudu, po aplikaci vodíku, v důsledku nasycení aktivní vrstvy a výrazně rychlejšímu obnovení, díky kterému proud dosahuje téměř původní hodnoty.

V pravé části obrázku 19 je také dobře vidět efekt degradace, který už byl popsán v kapitole 4.1.

4.3. Vliv koncentrace vodíku

Zásadní vliv na odezvu senzorů založených na derivátech DPP má koncentrace vodíku, kterému jsou vystaveny.

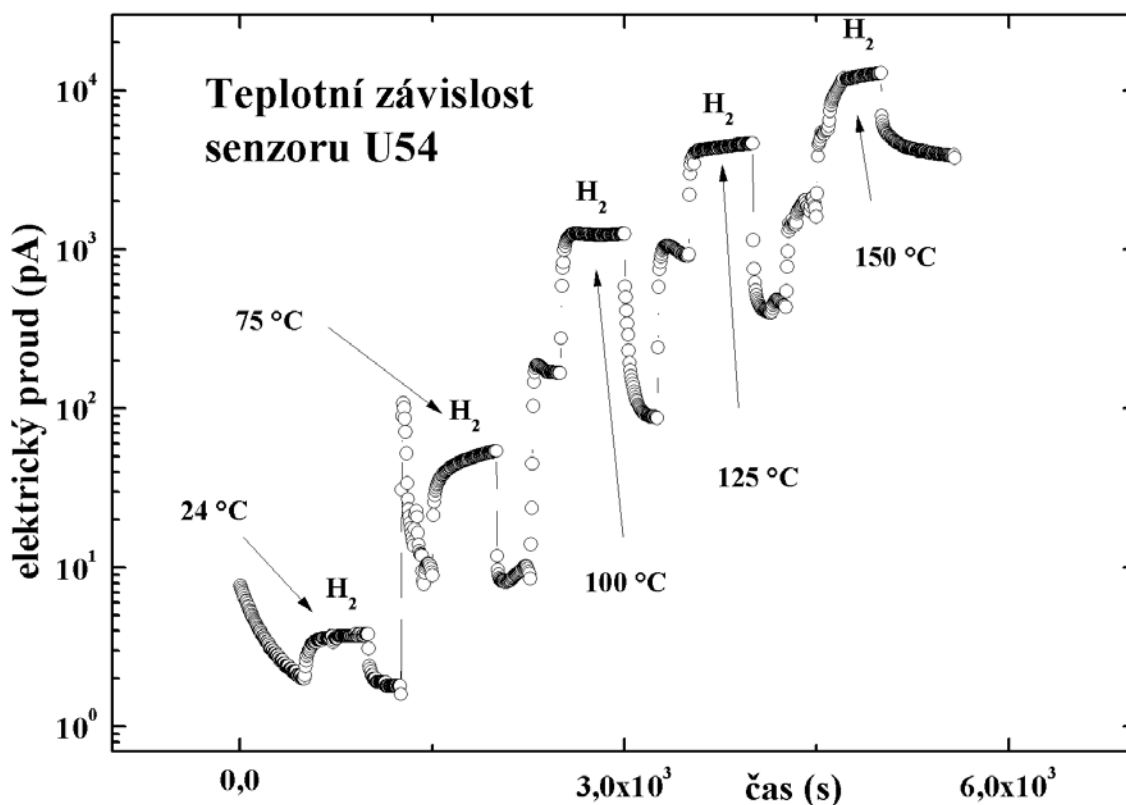


Obrázek 20: Porovnání odezvy senzoru na různé koncentrace vodíku, výplach vzduchem, laboratorní teplota

Z grafu na obrázku 20 je evidentní, že odezva senzoru je tím větší, čím je vyšší koncentrace vodíku, když po aplikaci 100% vodíku je proud o více než 2 řády větší než po aplikaci 0,1% vodíku. Dále je možno vidět, že rychlost obnovení je u nižších koncentrací výrazně větší než u vyšších koncentrací. Zatímco u koncentrace vodíku 0,1 % došlo k úplnému obnovení zhruba během 500 s, u koncentrace 100 % se senzor zcela obnovil až po několika hodinách.

4.4. Vliv teploty

Další experiment byl zaměřen na vypořádání závislosti odezvy senzoru na teplotě (obrázek 21). Před přivedením vodíku byl senzor po dobu několika minut stabilizován v dusíku. Poté byl vystaven celkem pětkrát 1% směsi vodíku s dusíkem v periodách dlouhých 500 s. Každá tato perioda probíhala při jiné teplotě a byla následována 500 s dlouhým výplachem suchým vzduchem. Ke zvyšování teploty docházelo vždy zhruba v polovině vyplachovací periody tak, aby stihlo dojít ke stabilizaci proudu před dalším působením vodíku.



Obrázek 21: Vliv teploty na odezvu senzoru, 1% H₂/N₂, napětí 2V, výplach vzduchem

Z grafu je patrné, že teplota má na odezvu senzoru zásadní vliv. S rostoucí teplotou roste i citlivost senzoru a tím pádem je odezva větší. Zatímco za laboratorní teploty proud po aplikaci vodíku vzrostl pouze o několik pA, při teplotě 100 °C byla odezva větší než jeden řád. Současně dochází při vyšších teplotách k lepšímu ustálení odezvy, pomalé relaxační jevy jsou překryty výraznou odezvou.

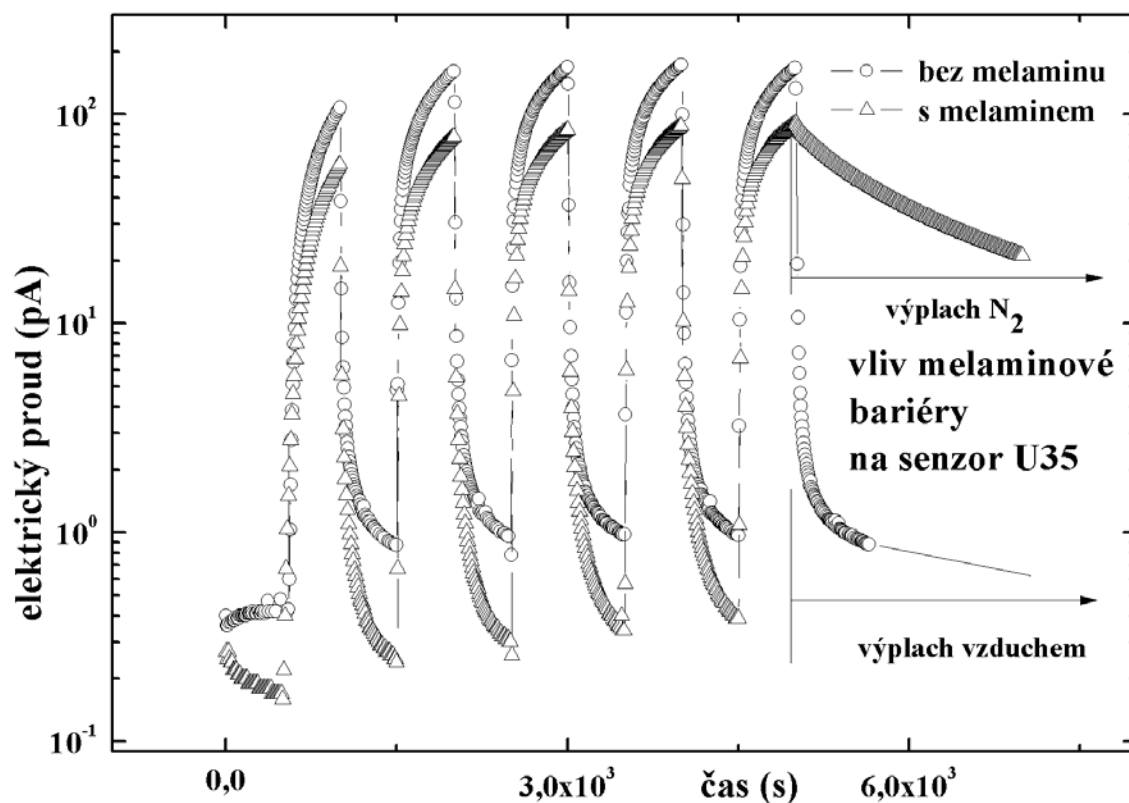
Na obrázku jsou na několika místech zřetelné mírné záchvěvy nebo šумы. Ty jsou způsobeny nastavováním a doladováním teploty a také nestabilitou vnějšího zdroje napětí, kterým byl senzor vyhříván.

4.5. Vliv melaminové bariéry

V kapitole 4.2. byl popsán vliv kyslíku na senzory s aktivní vrstvou z derivátů DPP. Pro potlačení tohoto vlivu byl naplánován další experiment, kdy byl na senzor napařen 200 nm silný melaminový film.

Melamin a jemu příbuzné triazinové sloučeniny patří mezi nejpoužívanější stavební látky v supramolekulární chemii. Napařené molekuly melaminu tvoří velké množství vodíkových vazeb, ve kterých mohou díky své struktuře vystupovat jako donory i jako akceptory. To vede k vytvoření souvislé supramolekulární sítě, která působí jako efektivní bariéra proti plynům [23].

Díky tomu mělo být zamezeno přístupu kyslíku k aktivní vrstvě senzoru. Bylo tedy předpokládáno, že senzor s melaminovou bariérou bude mít při použití směsi vodíku se vzduchem podobné charakteristiky, jako při použití směsi vodíku s dusíkem.



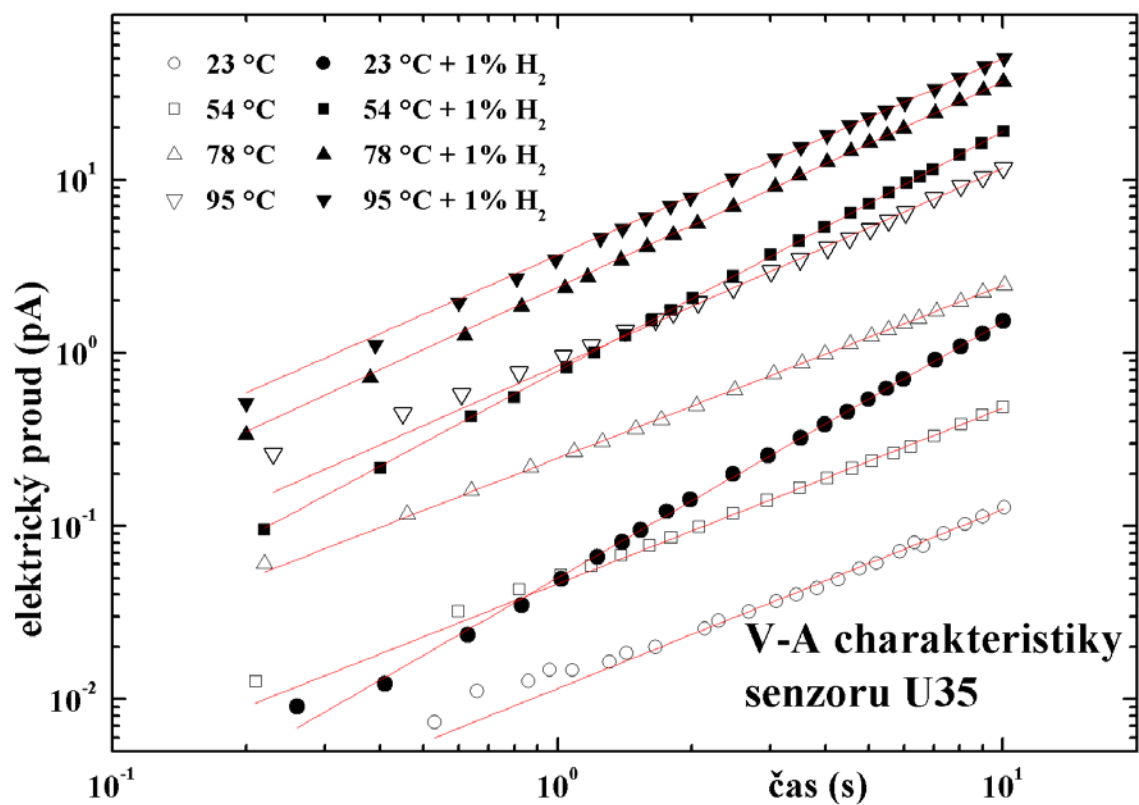
Obrázek 22: Vliv melaminové bariéry na odezvu senzoru

Na obrázku 22 je znázorněn průběh experimentu, při kterém došlo k porovnání odezvy senzoru před a po napaření 200 nm silné melaminové bariéry. V obou případech byl senzor po stabilizaci ve vzduchu vystavován střídavě 1% směsi vodíku se vzduchem a čistému vzduchu v periodách dlouhých 500 s. Nakonec byl senzor ponechán dlouhodobému výplachu v prvním případě vzduchem a ve druhém případě dusíkem.

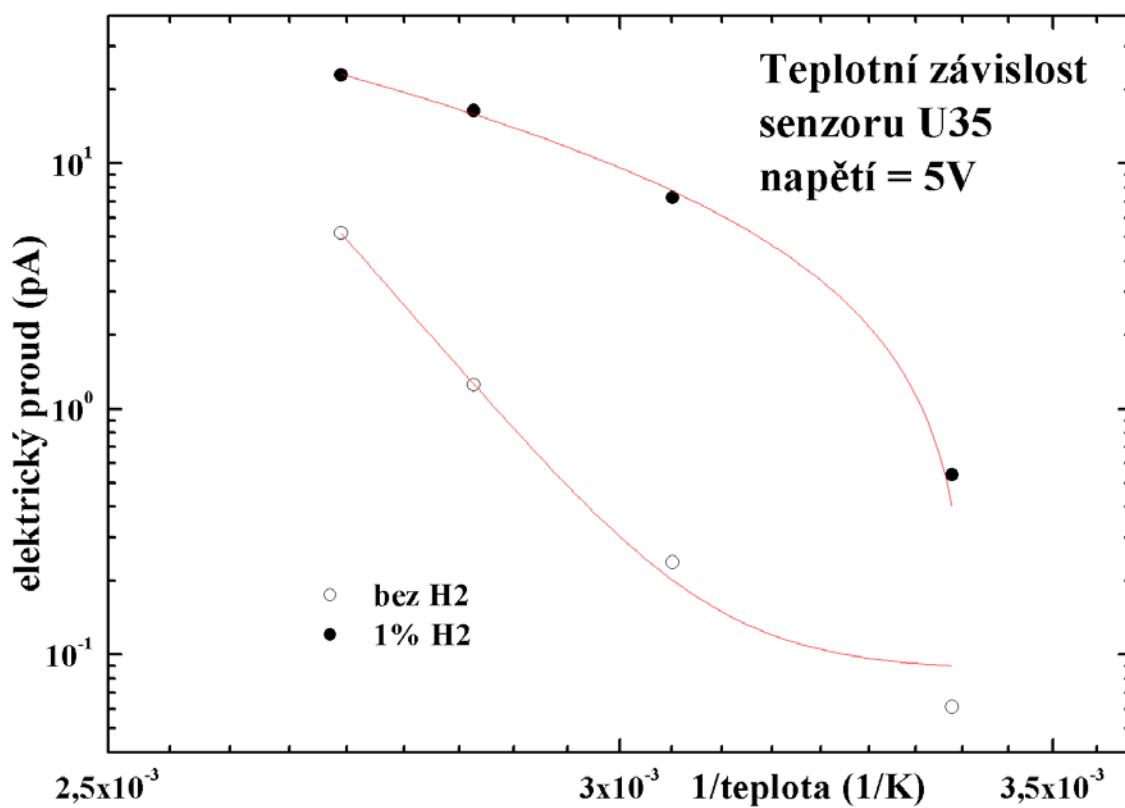
Na grafu je jasně vidět, že napaření melaminové vrstvy mělo neočekávaný efekt. Došlo k celkovému snížení citlivosti podle očekávání, ale proti očekávání k urychlení odezvy i regenerace, pro což nemám vysvětlení. Srovnání výplachu vzduchem a dusíkem ukazuje nadále velmi rozdílné doby regenerace, které naznačují, že melaminová vrstva netvoří pro difúzi kyslíku významnou bariéru.

4.6. Volt – ampérové charakteristiky senzorů

V následujícím experimentu byly sestrojeny volt – ampérové charakteristiky senzoru U35, a to při různých teplotách v rozsahu od 23 do 95 °C nejprve bez vodíku a následně s vodíkem. Charakteristiky byly proloženy polynomy. Na obrázku 23 je vidět, že při měření bez vodíku se charakteristiky jeví přibližně lineárně, tedy stupeň proloženého polynomu se blíží jedné. Při měření s vodíkem vykazují charakteristiky zejména při nižších teplotách mírnou nelinearitu, která se s rostoucí teplotou vyrovnává. Stupně proložených polynomů se pohybují v rozmezí 1 – 1,5. Toto může být příznakem vzniku kontaktní bariéry v případě dopování vodíkem.



Obrázek 23: Volt - ampérové charakteristiky senzoru U35, Měřeno se směsí 1% H₂/vzduch



Obrázek 24: Teplotní závislost senzoru U35 při napětí 5 V v Arrheniových souřadnicích, Měřeno se směsí 1% H₂/vzduch

Osamocením hodnot proudů při napětí 5 V z volt – ampérových charakteristik byla sestrojena teplotní závislost senzoru U35, která je zobrazena na obrázku 24. Z obrázku je patrné, že vodivost senzoru se při ohřevu z 23 na 95 °C zvýšila o více než 2 řády a to při použití vodíku i bez něj. Křivky byly proloženy Arrheniovými závislostmi. Teplotní závislost bez vodíku je přibližně lineární, což ukazuje na chování typických polovodičů, kdy s rostoucí teplotou dochází ke generaci volných nosičů náboje. Pouze bod náležící nejnižší měřené teplotě je odchýlen, což může být způsobeno nepřesností měření. Systém s vodíkem je značně komplexnější a nelze ho na základě čtyř bodů popsat.

4.7. Porovnání vodivosti jednotlivých vzorků

Vzorek	Δf [Hz]	d [nm]	G [nS] (bez H ₂)		G [nS] (s H ₂)	
			N ₂	vzduch	1% H ₂ /N ₂	1% H ₂ /vzduch
U35-200110	342	49	0,05	-	3,48	-
U35c-230210	600	86	-	13,55	-	5751,13
U34a190310	510	73	-	13,29	-	14,31
U14-250310	702	101	-	8,96	-	53,96
U35-140610	702	101	0,16	0,21	1,36	41,28
U35-300710	711	102	0,05	-	1,23	-
U54-030810	702	101	1,13	11,63	2,48	28,96
U35c-181110	799	115	0,03		0,03	
U35c-080211	781	112		0,04		0,04
U35b-100211	741	107		0,03		0,03
U35-250211	702	101		0,01		0,07
U57-011210	740	106	4226,35		1643,58	

Tabulka 3: Porovnání vodivosti měřených senzorů

Z proudů v ustáleném stavu bez vodíku a s vodíkem byla vypočítaná vodivost jednotlivých měřených senzorů. Vodivost byla vypočítána podle vzorce:

$$G = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S} = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{l \cdot d \cdot n}$$

Kde G je vodivost senzoru, l je délka aktivní vrstvy, d její tloušťka a n počet čtverců.

Tloušťka aktivní vrstvy byla vypočítána z rovnice:

$$d = \frac{\Delta f}{5,56 \cdot \rho} \quad [14]$$

Kde Δf je frekvence (Hz) naměřená krystalovým měřičem tlouštěk (film thickness monitor MT 03) a ρ je hustota materiálu ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) tvořícího aktivní vrstvu.

V tabulce 3 je vidět, že vodivosti použitých senzorů se značně liší. Zejména je překvapivé, že senzor U35c-230210 má o 2 a více řádů vyšší vodivost než ostatní senzory vyrobené ze stejného materiálu. Tento jev mohl být zapříčiněn různými odchylkami při výrobě senzorů, která nebyla náplní této práce. Dále je z tabulky patrné, že senzory vyrobené z látky U35 mají výrazně vyšší odezvu než všechny ostatní senzory, což už bylo popsáno v kapitole 3.3. Některé senzory typu U35 však nemají z mě neznámého důvodu za laboratorní teploty odezvu žádnou.

5. ZÁVĚR

V rámci této bakalářské práce byly proměřeny senzory na bázi různých derivátů látky DPP. Konkrétně se jednalo o látky U14, U34, U35, U54 a U57. Bylo zjištěno, že všechny tyto senzory nějakým způsobem reagují na přítomnost plynného vodíku. Nejvhodnější charakteristiky jevil vzorek U35, a proto bylo podrobnější zkoumání dále zaměřeno téměř výhradně na něj.

Během měření byl objeven efekt degradace, kterému senzory podléhaly po dlouhodobém vystavení vodíku, avšak tento jev se dosud nepodařilo objasnit (viz kapitola 4.1.). Dále bylo zjištěno, že výrazný vliv na odezvu senzorů má přítomnost kyslíku, což bylo dokázáno v kapitole 4.2. V kapitolách 4.3. a 4.4. byl popsán vliv koncentrace vodíku a teploty na odezvu senzorů. Dále byl podroben zkoumání efekt melaminové bariéry, která měla neočekávaný účinek a neprokázala se jako vhodná pro zabránění difúze kyslíku (viz kapitola 4.5.). Nakonec byla popsána závislost proudu procházejícího senzorem na přiváděném napětí. Tato závislost byla vynesena v podobě volt – ampérových charakteristik v kapitole 4.6. Ukazuje podezření na existenci kontaktní bariéry ovlivňující vodivost systému.

V práci byl dále popsána aparatura, která byla pro účel měření senzorů postavena na fakultě chemické VUT v Brně. Rovněž byla stručně popsána konstrukce senzorů a jejich příprava. Byl také představen ovládací program aparatury, který byl navržen programátorem v Labview.

6. POUŽITÉ ZKRATKY A SYMBOLY

p	Značka veličiny tlak
T	Značka veličiny teplota
e^-	Elektron
MOS	Metal – oxide – semiconductor
MOSFET	Metal – oxide – semiconductor field effect tranzistor
SAW	Surface acoustic wave
DPP	Diketopyrrolopyrrol
DPPP	Dipyridyldiketopyrrolopyrrol
G	Značka veličiny vodivost
l	Délka aktivní vrstvy senzoru
R	Značka veličiny Elektrický odpor
S	Povrch aktivní vrstvy senzoru
n	Počet čtverců senzoru
d	Tloušťka aktivní vrstvy
f	Značka veličiny Frekvence
ρ	Značka veličiny hustota
U14, U34, U35, U54, U57	Laboratorní označení látek

7. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] WINTER, CARL-JOCHEN. HYDROGEN ENERGY - ABUNDANT, EFFICIENT, CLEAN: A DEBATE OVER THE ENERGY-SYSTEM-OF-CHANGE. *INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY*. 2009, 34, S. 1-52.
- [2] GREENWOOD, NORMAN; EARNSHAW, ALAN. *CHEMISTRY OF THE ELEMENTS*. SECOND EDITION. OXFORD: REED EDUCATIONAL AND PROFESSIONAL PUBLISHING LTD, 1997. 1341 S. ISBN 0750633654.
- [3] U.S. DEPARTMENT OF ENERGY [ONLINE]. 2002 [CIT. 2011-04-24]. ENERGY EFFICIENCY & RENEWABLE ENERGY. DOSTUPNÉ Z WWW: <[HTTP://WWW.EERE.ENERGY.GOV/BASICS/RENEWABLE_ENERGY/HYDROGEN.HTML](http://www.eere.energy.gov/basics/renewable_energy/hydrogen.html)>.
- [4] SALYK, O.; CASTELLO, P.; HARSKAMP, F. A FACILITY FOR CHARACTERIZATION AND TESTING OF HYDROGEN SENSORS. *MEASUREMENT SCIENCE AND TECHNOLOGY*, 2006, ROČ. 17, Č. 06, S. 3033-3041. ISSN: 0957- 0233.
- [5] KOPASZ, JOHN. FUEL CELLS AND ODORANTS FOR HYDROGEN. *INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY*. 2007, 32, S. 2527-2531.
- [6] MAGGIONI, GIANLUIGI. *PRODUCTION OF THIN FILM MATERIALS FOR GAS SENSORS*. TRENTO, 2006. 121 S. DIZERTAČNÍ PRÁCE. UNIVERSITY OF TRENTO, FACULTY OF MATERIALS ENGINEERING.
- [7] *SENSORLAND.COM* [ONLINE]. 2000 [CIT. 2011-04-24]. HOW THEY WORK. DOSTUPNÉ Z WWW: <[HTTP://WWW.SENSORLAND.COM/HOWPAGE026.HTML](http://www.sensorland.com/howpage026.html)>.
- [8] QU, XI DONG. *MOS CAPACITOR SENSOR ARRAY FOR HYDROGEN GAS MEASUREMENT*. BURNABY, 2005. 180 S. DIPLOMOVÁ PRÁCE. SIMON FRASER UNIVERSITY, SCHOOL OF ENGINEERING SCIENCE.
- [9] BOUŠEK, J. RELIABILITY OF COMMERCIALY AVAILABLE HYDROGEN SENSORS FOR DETECTION OF HYDROGEN AT CRITICAL CONCENTRATIONS: PART II SELECTED SENSOR TEST RESULTS. *INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY*, 2009, ROČ. 2008, Č. 1, S. 562-571. ISSN: 0360- 3199.
- [10] MIZUGUCHI, JIN, ET AL. POLYMORPH OF 1,4-DIKETO-3,6-BIS-(4'-DIPYRIDYL)-PYRROLO-[3,4-C] PYRROLE AND THEIR HYDROGEN BOND NETWORK: A MATERIAL FOR H₂ GAS SENSOR . *DYES AND PIGMENTS*. 2006, 68, S. 47-52.

- [11] SALYK, O.; VYŇUCHAL, J. *SENSORIC PROPERTIES OF 3-PHENYL-6-PYRIDIN-4-YL-2,5-DIHYDROPYRROLO[3,4-C]PYRROLE-1,4-DIONE*. ABSTRACT BOOK ECME 2009 - EUROPEAN CONFERENCE ON MOLECULAR ELECTRONICS 2009. DÁNSKO: UNIVERSITY OF COPENHAGEN, 2009. S. POS1A (POS1A S.)
- [12] SALYK, O.; BEDNÁŘ, P.; VALA, M.; VYŇUCHAL, J. *SENSORIC PROPERTIES OF AROMATIC AND HETEROCYCLIC COMPOUNDS WITH CONJUGATED BONDS*. *CHEMICKÉ LISTY*, 2008, ROČ. 102, Č. 00, S. 1180-1182. ISSN: 1213-7103.
- [13] SALYK, O.; KUČERÍK, J.; VYŇUCHAL, J. *F-pi-9-th International Symposium on Functional pi-Electron Systems*. Atlanta, USA, May 23-28 2010.2010.
- [14] *TECHNICKÝ LIST PŘÍSTROJE*: Film thickness monitor MT 03.
- [15] *KATALOGOVÝ LIST BI2_CTVERCE_IDE*. BLATNÁ : TESLA BLATNÁ, A.S., 1 S.
- [16] *ChemSpider* [online]. 2007 [cit. 2010-04-24]. Dostupné z WWW: <<http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.19722495.html>>
- [17] *NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY* [ONLINE]. MARCH 17, 2010 [CIT. 2011-04-24]. NIST WEBBOOK. DOSTUPNÉ Z WWW: <[HTTP://WEBBOOK.NIST.GOV/CGI/CBOOK.CGI?ID=C1333740&UNITS=SI&MASK=4#THERMO-PHASE](http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C1333740&UNITS=SI&MASK=4#THERMO-PHASE)>.
- [18] *CHEMICAL ELEMENTS.COM* [ONLINE]. C1996 [CIT. 2011-04-24]. ELEMENTS. DOSTUPNÉ Z WWW: <[HTTP://WWW.CHEMICALELEMENTS.COM/ELEMENTS/H.HTML](http://www.chemicalelements.com/elements/h.html)>.
- [19] IEC 61779-1. *ELECTRICAL APPARATUS FOR THE DETECTION AND MEASUREMENT OF FLAMMABLE GASSES - PART 1: GENERAL REQUIREMENTS AND TEST METHODS*. GENEVA, SWITZERLAND : INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION, 1998. 55 S.
- [20] ONO, RYO; ODA, TETSUJI. SPARK IGNITION OF HYDROGEN-AIR MIXTURE. *JOURNAL OF PHYSICS: CONFERENCE SERIES* [ONLINE]. 2008, 142, [CIT. 2011-04-24]. DOSTUPNÝ Z WWW: <[HTTP://IOPSCIENCE.IOP.ORG](http://iopscience.iop.org)>.
- [21] JAIN, I.P. HYDROGEN THE FUEL FOR 21ST CENTURY. *INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY*. 2009, 34, S. 7368-7378.
- [22] STRÍTESKÝ, S. *Automatizace systému měření charakteristik senzorů plynu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2010. 35 s. Vedoucí bakalářské práce Mgr. Radek Přikryl, Ph.D.
- [23] JAHROMI, Shahab. Oxygen Barrier Coatings Based on Supramolecular Assembly of Melamine. *Macromolecules*. 2000, 33, s. 7582-7587.